

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E  
AMBIENTAL  
ÉRISSSEN CARDOSO DA LUZ

UTILIZAÇÃO DE FERRO ZERO E ARGILA ORGANOFÍLICA PARA A REMOÇÃO  
DE ORGANOCLORADOS DE ÁGUAS CONTAMINADAS

CURITIBA  
2011

ÉRISSEN CARDOSO DA LUZ

UTILIZAÇÃO DE FERRO ZERO E ARGILA ORGANOFÍLICA PARA A REMOÇÃO  
DE ORGANOCLORADOS DE ÁGUAS CONTAMINADAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Froehner

CURITIBA  
2011

---

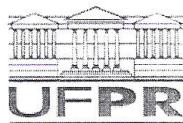
L979u Luz, Érisen Cardoso da  
Utilização de ferro zero e argila organofílica para remoção de organoclorados de águas contaminadas. [manuscrito] / Érisen Cardoso da Luz. – Curitiba, 2011.  
111f. . : il. [algumas color.] ; 30 cm.  
Impresso.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental , 2011.

Orientador: Sandro Froehner.  
Bibliografia: p. 102-111.

1 Água - Tratamento. 2. Água - Purificação. I. Universidade Federal do Paraná. II. Sandro Froehner. III. Título.

CDD: 628.16

---



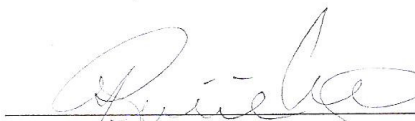
## TERMO DE APROVAÇÃO

ÉRISSEN CARDOSO DA LUZ

### “UTILIZAÇÃO DE FERRO ZERO E ARGILA ORGANOFÍLICA PARA A REMOÇÃO DE ORGANOCLOREDOS DE ÁGUAS CONTAMINADAS”


Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:

PRESIDENTE:

  
**Sandro Froehner**  
Universidade Federal do Paraná  
Orientador

MEMBROS:

  
**Fábio Garcia Penha**  
Universidade Regional Integrada do Alto  
Uruguai e das Missões

  
**Alexandre Kolodynskie Guetter**  
Universidade Federal do Paraná

  
**Júlio César Rodrigues de Azevedo**  
Universidade Federal do Paraná

Curitiba, 18 de fevereiro de 2011



## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por permitir que realizasse este trabalho.

Ao professor Sandro Froehner, pela orientação e confiança.

Aos professores do PPGERHA pelo conhecimento transmitido.

A minha família.

As amigas Iara e Dani pelo incentivo e apoio nesses seis anos de convívio.

Ao REUNI pelo apoio financeiro.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pela análise de microscopia.

Ao Laboratório de Química Ambiental (LAQAM) da Universidade Regional Integrada (URI) pela análise de caracterização das nanopartículas.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigada!

## RESUMO

A remediação de água contendo compostos orgânicos clorados foi avaliada neste trabalho usando um processo redutivo com Ferro Zero (FZ) e um sistema de adsorção com argila organofílica (BM). Testou-se, também, a utilização de Ferro Zero Modificado (FZM), que são partículas de ferro cuja superfície foi alterada pelo revestimento com o surfactante brometo de cetil trimetil amônio. Realizaram-se dois tipos de ensaios, sendo um por agitação e o outro por escoamento em leito fixo. Em ambos os casos, o composto teste foi o tricloroetileno (TCE), organoclorado utilizado principalmente em desengraxamento de metais. A concentração inicial foi de 30 mg L<sup>-1</sup> para ambos os casos. Os ensaios redutivos de destruição em sistema por agitação, com FZ e FZM, apresentaram taxa de degradação de 0,146(±0,015) h<sup>-1</sup> e 0,379 (±0,003) h<sup>-1</sup>, respectivamente, e de 0,131(±0,001) h<sup>-1</sup> e 0,345 (±0,001) h<sup>-1</sup> para as colunas com 5% e 20% de FZ em velocidade de percolação de 8 cm/min. Já para as colunas com 5 e 20% de FZM, obteve-se taxa redutiva de 0,154 (±0,001) h<sup>-1</sup> e 0,184 (±0,001) h<sup>-1</sup> para as velocidades de 8 e 20 cm/min, respectivamente. De acordo com as taxas obtidas, para o FZ, ambas as técnicas apresentaram resultados semelhantes, sendo que se verificou uma maior eficiência do sistema por percolação em leito fixo devido à diminuição da deposição de hidróxidos sobre a superfície das partículas. No entanto, para o FZM, os ensaios em coluna apresentaram taxas menores em relação ao sistema por agitação. Tal comportamento provavelmente foi ocasionado pela característica estrutural das nanopartículas que possuem o CTAB adsorvido. Com este tipo de material redutivo, é necessário que o TCE migre da superfície para o interior da partícula, processo dificultado em escoamento por leito fixo. Nos ensaios com bentonita modificada, a cinética de sorção apresentou perfil de pseudo segunda ordem, com concentração de equilíbrio na fase sólida de 5,865 (±0,002) mg g<sup>-1</sup> para os experimentos por agitação. Para o ensaio de equilíbrio, a isoterma que descreveu de forma mais adequada a sorção de tricloroetileno (TCE) em BM foi a de Freundlich e para o Percloroetileno (PCE), a de Freundlich e Linear.

Palavras-chave: Ferro Zero, Tricloroetileno, Bentonita, Argila Organofílica.

## ABSTRACT

The remediation of water containing chlorinated organic compounds was evaluated in this study using a reductive process with Zero Iron Nanoparticles (FZ) and an adsorptive system with organoclay. It tested also the use of Modified Zero Iron (FZM), which are iron particles whose surface was modified by coating with surfactant cetyl trimethyl ammonium bromide. There were two types of tests, one for agitation and other flow-through fixed bed. In both cases, the test compound was trichloroethene (TCE), organochlorine used mainly for degreasing metals. The initial concentration was  $30 \text{ mg L}^{-1}$  for both cases. The test system in reductive destruction by shaking with FZ and FZM showed degradation rate of  $0.146 (\pm 0.015) \text{ h}^{-1}$  and  $0.379 (\pm 0.003) \text{ h}^{-1}$ , respectively, and  $0.131 (\pm 0.001) \text{ h}^{-1}$  and  $0.345 (\pm 0.001) \text{ h}^{-1}$  for the columns with 5% and 20% of FZ in percolation rate of  $8 \text{ cm/min}$ . As for the columns with 5 and 20% FZM, it was obtained a reductive rate of  $0.154 (\pm 0.001) \text{ h}^{-1}$  and  $0.184 (\pm 0.001) \text{ h}^{-1}$  for speeds of 8 and  $20 \text{ cm/min}$ , respectively. In accordance with the rates obtained for the FZ, both techniques showed similar results. However, for FZM, tests with column presented rates of degradation less than the system by shaking. Such behavior was probably caused by the structural feature of the nanoparticles that have adsorbed CTAB. With this kind of reductive material, it is necessary that the TCE migrates to the interior surface of the particle, a process hindered by flow in fixed bed. In tests with modified bentonite, sorption kinetics presented a profile of pseudo second order, with the equilibrium concentration in the solid phase of  $5.865 (\pm 0.002) \text{ mg g}^{-1}$  for trials by agitation. For the equilibrium experiments, the isotherm describing more adequately the sorption of TCE in BM was the Freundlich.

Keywords: Zero Valent Iron, Trichloroethylene, Bentonite, Organoclay.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – MECANISMOS DE OXIDAÇÃO DO FERRO E REDUÇÃO DE ORGANOCLORADO..	23
FIGURA 3.2 – DEGRADAÇÃO DE TCE VIA HIDROGENÓLISE .....	24
FIGURA 3.3 – DEGRADAÇÃO DE TCE VIA $\beta$ -ELIMINAÇÃO .....	24
FIGURA 3.4 – VIAS DE DEGRADAÇÃO DO TCE por FZ. NÚMEROS 1, 2, 3, 5, 7, 12 e 13 CORRESPONDEM A HIDROGENÓLISE; 4,6,8 REFEREM-SE A $\beta$ -ELIMINAÇÃO; 9 A $\alpha$ - ELIMINAÇÃO E 11,14 A HIDROGENAÇÃO .....	25
FIGURA 3.5 – FERRO ZERO NANOPARTICULADO PARA REMEDIAÇÃO <i>IN SITU</i> .....	29
FIGURA 3.6 – COMPOSIÇÃO BÁSICA DE UM ARGILOMINERAL .....	33
FIGURA 3.7 – ESTRUTURA DA ARGILA MONTMORILONITA.....	36
FIGURA 3.8 – PROCESSO DE TROCA DE CÁTIOS EM ARGILA.....	39
FIGURA 3.9 – ORIENTAÇÃO DE ÍONS ALQUILAMÔNIO ENTRE GALERIAS DA ARGILA .....	39
FIGURA 3.10 - MODELOS DE AGREGAÇÃO DE CADEIAS ALQUILA:.....	40
a) CADEIAS CURTAS ISOLADAS, MONOCAMADA LATERAL; b)CADEIAS DE COMPRIMENTO INTERMEDIÁRIO, DESORDEM NO PLANO E INTERLIGAÇÃO PARA FORMAR ESTRUTURAS QUASE BICAMADAS; c)CADEIAS COMPRIDAS: ORDEM DAS CAMADAS INTERMEDIÁRIAS AUMENTA LEVANDO À FORMAÇÃO DE UM MEIO TIPO LÍQUIDO CRISTALINO .....	40
FIGURA 3.11 – CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	42
FIGURA 4.1 – APARATO EXPERIMENTAL PARA SÍNTESE DE NANOPARTICULAS DE FZ.....	48
FIGURA 4.2 – SORÇÃO DE CTAB A SUPERFÍCIE DO FZ.....	49
FIGURA 4.3 – ESTRUTURA QUÍMICA DO CTAB.....	49
FIGURA 4.4 – PROCEDIMENTO PARA PREPARAÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA.....	50
FIGURA 4.5 – ENSAIO POR AGITAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO .....	52
FIGURA 4.6 – ENSAIO POR AGITAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO	53
FIGURA 4.7 – ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DA ISOTERMA DE SORÇÃO DE TCE EM BM ...	55
FIGURA 4.8 – ENSAIO LABORATORIAL PARA DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO .....	56
FIGURA 4.9 – COLUNA UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO.....	58
FIGURA 5.1 – MICROGRAFIAS DE BENTONITA (a) E BENTONITA MODIFICADA (b).....	63
FIGURA 5.2 – MICROGRAFIAS DE FERRO ZERO (a) E FERRO ZERO MODIFICADO (b) .....	64
FIGURA 5.3 – CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE TCE POR nanoFZ.....	65

FIGURA 5.4 – AJUSTE DE RETA AO PERFIL OBTIDO NO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TCE POR nanoFZ.....	66
FIGURA 5.5 – COMPOSTOS OBTIDOS NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE TCE POR nanoFZ .....	68
FIGURA 5.6 – CONCENTRAÇÃO DE CLORETO, FERRO DISSOLVIDO E VARIAÇÃO DO pH OBSERVADA DURANTE O ENSAIO COM nanoFZ .....	69
FIGURA 5.7 – CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE TCE POR nanoFZM .....	70
FIGURA 5.8 – AJUSTE DE CURVA AO PERFIL OBTIDO NO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TCE POR nanoFZM .....	71
FIGURA 5.9 – COMPOSTOS FORMADOS NO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TCE POR nanoFZM .....	72
FIGURA 5.10 - CONCENTRAÇÃO DE CLORETO, FERRO DISSOLVIDO E VARIAÇÃO DO pH NA REDUÇÃO DE TCE POR nanoFZM.....	73
FIGURA 5.11 – CONCENTRAÇÕES DE TCE OBTIDAS NOS MEIOS SÓLIDO E LÍQUIDO EM ..... ENSAIO DE ADSORÇÃO COM BENTONITA MODIFICADA .....	74
FIGURA 5.12 – CINÉTICA DE SORÇÃO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (a) E SEGUNDA ..... ORDEM (b) PARA O TCE EM BM .....	75
FIGURA 5.13 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE TCE EM BENTONITA MODIFICADA COM CTAB	76
FIGURA 5.14 – CINÉTICA DE SORÇÃO E DEGRADAÇÃO DE TCE POR nanoFZM/BM.....	77
FIGURA 5.15 - AJUSTE DE CURVA AO PERFIL OBTIDO NO PROCESSO DE REDUÇÃO/SORÇÃO POR BM/FZM.....	78
FIGURA 5.16 - COMPOSTOS FORMADOS NO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TCE POR nanoFZM/BM .....	79
FIGURA 5.17 - CONCENTRAÇÃO DE CLORETO, FERRO DISSOLVIDO E VARIAÇÃO DO pH NA REDUÇÃO/SORÇÃO DE TCE POR nanoFZM/BM.....	80
FIGURA 5.18 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE PCE EM BENTONITA MODIFICADA COM CTAB .....	81
FIGURA 5.19 - AJUSTE DOS MODELOS DE FREUNDLICH E LINEAR AOS DADOS OBTIDOS EM LABORATÓRIO PARA ADSORÇÃO DE PCE EM BM .....	82
FIGURA 5.20 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE TCE E PCE EM BM.....	83
FIGURA 5.21 – CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE TCE EM nanoFZ OBTIDA NOS ENSAIOS EM COLUNA.....	85
FIGURA 5.22 - AJUSTE DE CURVA AO PERFIL OBTIDO NO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TCE POR FZ EM COLUNA.....	86
FIGURA 5.23 - COMPOSTOS FORMADOS NO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TCE POR FZ EM ENSAIO COM COLUNA .....	89

FIGURA 5.24 - CONCENTRAÇÃO DE CLORETO, FERRO DISSOLVIDO E VARIAÇÃO DO pH NA REDUÇÃO DE TCE POR FZ EM LEITO FIXO .....	90
FIGURA 5.25 - CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE TCE EM nanoFZ OBTIDA NOS ENSAIOS EM COLUNA COM TRÊS HORAS DE DURAÇÃO .....	91
FIGURA 5.26 - AJUSTE DE CURVA AO PERFIL OBTIDO NO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TCE POR FZ EM COLUNA PARA ENSAIO COM TRÊS HORAS DE DURAÇÃO .....	91
FIGURA 5.27 - COMPOSTOS FORMADOS NO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TCE POR FZ EM ENSAIO COM COLUNA (DURAÇÃO DE TRÊS HORAS) .....	92
FIGURA 5.28 - CONCENTRAÇÃO DE CLORETO, FERRO DISSOLVIDO E VARIAÇÃO DO pH NA REDUÇÃO DE TCE POR FZ EM LEITO FIXO (DURAÇÃO DE TRÊS HORAS).....	93
FIGURA 5.29 – CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE TCE POR FZM EM ENSAIO COM COLUNA....	94
FIGURA 5.30 – AJUSTE DE CURVA AO PERFIL OBTIDO NO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TCE POR FZM EM COLUNA .....	94
FIGURA 5.31 – COMPARAÇÃO ENTRE AS TAXAS DE DEGRADAÇÃO PARA OS ENSAIOS EM COLUNA COM FZ E FZM.....	95
FIGURA 5.32 – COMPOSTOS FORMADOS NO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TCE POR FZM EM ENSAIO COM COLUNA .....	97
FIGURA 5.33 – CONCENTRAÇÃO DE CLORETO, FERRO DISSOLVIDO E VARIAÇÃO DO pH NA REDUÇÃO DE TCE POR FZM EM LEITO FIXO .....	97

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE ORGANOCLORADOS .....	15
TABELA 3.2 – APLICAÇÕES DE ALGUNS ORGANOCLORADOS.....	16
TABELA 3.3 – EFEITOS À SAÚDE E DIRETRIZES AMBIENTAIS DE ALGUNS.....	18
ORGANOCLORADOS .....	18
TABELA 3.4 – TAXA DE DEGRADAÇÃO DE TCE OBTIDA POR DIVERSOS AUTORES .....	30
TABELA 3.5 – GRUPOS DE ARGILOMINERAIS MAIS IMPORTANTES.....	34
TABELA 3.6 – TIPOS DE SAIS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO UTILIZADOS NA .....	38
ORGANOFILIZAÇÃO.....	38
TABELA 3.7 – ESPAÇAMENTO BASAL OBTIDO APÓS ORGANOFILIZAÇÃO POR CTAB.....	40
TABELA 4.1 – REAGENTES E MATERIAIS UTILIZADOS NOS ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO E ADSORÇÃO .....	47
TABELA 4.2- LINEARIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE PSEUDO PRIMEIRA E SEGUNDA ORDEM..	54
TABELA 4.3 – LINEARIZAÇÃO DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO.....	56
TABELA 5.1 – VALORES DA CAPACIDADE DE SORÇÃO E TAXAS DE SORÇÃO PARA OS.....	74
MODELOS DE PSEUDO PRIMEIRA E SEGUNDA ORDEM .....	74
TABELA 5.2 – CONSTANTE DE FREUNDLICH E LINEAR PARA O TCE E PCE EM BM.....	83
TABELA 5.3 – PARÂMETROS OBTIDOS NOS ENSAIOS EM COLUNA COM FZ .....	86
TABELA 5.4 - PARÂMETROS OBTIDOS NOS ENSAIOS EM COLUNA COM FZ (DURAÇÃO 3 .....	92
HORAS).....	92
TABELA 5.5 - PARÂMETROS OBTIDOS NOS ENSAIOS EM COLUNA COM FZM.....	95

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry (Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e de Doenças)
BM	Bentonita Modificada
BN	Bentonita Natural
CAS	Chemical Abstracts Service
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental
CMC	Concentração Micelar Crítica
CTAB	Brometo de cetil trimetil amônio
DCE	Dicloroetileno
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DNAPLs	Dense Non-Aqueous Phase Liquids (Líquidos de fase não-aquosa)
EPA	U. S. Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental norte-americana)
FZ	Ferro Zero
FZM	Ferro Zero Modificado
HDTMA	Hexadecil trimetil amônio
IARC	International Agency for Research on Cancer (Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer)
$k$	Taxa de degradação de pseudo primeira ordem
$k_{SA}$	Taxa de degradação normalizada
$K_{OC}$	Coeficiente de adsorção à matéria orgânica
MS	Ministério da Saúde
PCE	Tetracloroetileno
pH	Potencial hidrogeniônico
TCE	Tricloroetileno
VI	Valor de Intervenção
VP	Valor de Prevenção
WHO	World Health Organization (Organização Mundial de Saúde)



## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	12
2 OBJETIVOS .....	14
3 REVISÃO DA LITERATURA .....	15
3.1 Organoclorados e a Contaminação do Ambiente .....	15
3.2 Destruição de Compostos Organoclorados via redução química.....	20
3.2.1 Ferro de Valência Zero ( $\text{Fe}^0$ ) .....	21
3.2.1.1 Fundamentação Teórica .....	21
3.2.1.2 Degradação de Tricloroetileno por Ferro Zero .....	23
3.3 Remoção de Organoclorados via adsorção em Argilas .....	33
3.3.1 Argila .....	33
3.3.2 Argilas Bentoníticas.....	35
3.3.2.1 Características .....	35
3.3.2.2 Aplicações .....	37
3.3.2.3 Argilas Organofílicas .....	37
3.3.3 Modelos de Adsorção.....	42
3.3.3.1 Isotermas de Adsorção .....	42
3.3.3.2 Cinética de Adsorção .....	45
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	47
4.1 Reagentes.....	47
4.2 Síntese de nanopartículas de Ferro Zero.....	47
4.3 Adsorção de Surfactante na superfície das nanopartículas de $\text{Fe}^0$ .....	49
4.4 Modificação de bentonita .....	49
4.5 Experimentos por Agitação .....	51
4.5.1 Ferro Zero/Ferro Zero Modificado .....	51
4.5.2 Bentonita Modificada.....	53
4.5.3 Série Mista .....	56
4.5.4 Sorção de TCE na presença de Percloroetileno .....	57
4.6 Experimentos em Coluna .....	58
4.6.1 Ferro Zero/Ferro Zero Modificado .....	58
4.7 Procedimentos Analíticos.....	59
4.7.1 pH.....	59

4.7.2 PCE, TCE, cis-DCE, trans-DCE, acetileno, etileno e etano. ....	59
4.7.3 Ferro.....	60
4.7.4 Cloreto.....	60
4.8 Caracterização das nanopartículas de FZ/FZM e BN/BM .....	60
4.8.1 Micrografia dos sólidos.....	61
4.8.2 Área Superficial Específica.....	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
5.1 Caracterização das nanopartículas de FZ, FZM e BN, BM .....	62
5.2 Ensaio por agitação.....	65
5.2.1 Ferro Zero .....	65
5.2.2 Ferro Zero Modificado .....	70
5.2.3 Bentonita Modificada.....	74
5.2.5 Sorção de TCE na presença de PCE.....	81
5.3 Ensaio em Coluna .....	85
5.3.1 Ferro Zero .....	85
5.3.2 Ferro Zero Modificado .....	94
6. CONCLUSÃO.....	99
REFERÊNCIAS.....	102

## 1 INTRODUÇÃO

A contaminação do ambiente por compostos químicos iniciou-se com a Revolução Industrial. No entanto, nesse período, processos naturais, ainda eram capazes de degradar estes contaminantes. Com o crescimento populacional, principalmente a partir da Segunda Guerra Mundial, observou-se uma expansão dos setores industrial e agrícola, o que aumentou o grau de contaminação sobre os compartimentos ambientais, tanto no consumo de matérias primas quanto no que se refere aos resíduos gerados nas diferentes atividades. A deposição inadequada de grandes volumes de insumos e substratos, muitos deles sintéticos, acarretou num aumento do grau de contaminação, o que inviabilizou a depuração pelo próprio ambiente.

A preocupação com os efeitos que tais substâncias podiam causar ao ambiente surgiu somente em meados da década de 1960. Desde então, diversos compostos tiveram seu uso restrito ou até mesmo proibido, criaram-se legislações e normas com o intuito de impedir o destino incorreto e estabeleceram-se parâmetros de emissão e contaminação.

No entanto, tais medidas não impediram que diversas áreas fossem intensamente contaminadas. Associado a isso, verificou-se, também, o uso e ocupação indiscriminado do solo, o que aumentou o risco de contaminação não só desse compartimento, mas, também, de águas superficiais e subterrâneas. Dentre os principais fatores que ocasionam o cenário descrito, pode-se citar uso incorreto de pesticidas e fertilizantes, lançamento de despejos industriais e esgoto doméstico diretamente nos cursos de água, além de deposição incorreta de resíduos (ARRUDA, 2005).

A conscientização ambiental juntamente com a crescente contaminação de águas subterrâneas que são utilizadas para abastecimento público tem aumentado a obrigação/preocupação das fontes poluidoras, que estão buscando alternativas tecnológicas capazes de remediar áreas impactadas. Muitos são os compostos que apresentam alta persistência e toxicidade, necessitando de tratamento e deposição adequada. Compostos organoclorados, por exemplo, são poluentes frequentemente encontrados em águas subterrâneas contaminadas (SONG, 2008). Dentre os

diversos representantes desse grupo, pode-se citar o tricloroetileno (TCE) e tetracloroetileno (PCE).

Segundo a IARC (International Agency for Research on Cancer), o tetracloroetileno e o tricloroetileno podem ser cancerígenos. O Safe Drinking Water Act (1989), estabelece um nível de concentração máxima em água de 5 µg/L. No Brasil seu uso é controlado. No entanto, a NR 15 (MINISTÉRIO DO TRABALHO), que classifica o percloroetileno como agente químico de grau de insalubridade média, e o tricloroetileno como grau de insalubridade máxima, só apresenta valores de absorção por via respiratória.

Os tratamentos convencionais utilizados para remoção desses contaminantes do ambiente, tal como air stripping e biorremediação, apresentam limitações associadas às características físico-químicas dos compostos. Além disso, a utilização de técnicas de remoção por adsorção em carvão ativado ou em argilas modificadas apenas transfere o contaminante para outro meio. Por isso, tecnologias que utilizam Ferro Zero (FZ) têm recebido a atenção nos últimos anos, por sua característica adsorptiva/redutiva (LEE *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2002; KAO *et al.*, 2003; SONG *et al.*, 2008) e facilidade de obtenção, pois o ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, além de ser relativamente barato e não-tóxico, o que torna interessante sua aplicação na remediação de solo e águas subterrâneas e superficiais contaminadas (LEE, 1999; ARRUDA, 2005).

Entretanto, a discussão quanto à eficácia dos processos oxidativos/redutivos que utilizam nanopartículas de ferro ainda é recente, pois essa depende de diversos parâmetros físicos e químicos da água, tais como pH, potencial redox, presença de minerais e matéria orgânica, e também das características químicas do FZ, tornando indispensável o estudo mais aprofundado desta tecnologia.

Neste trabalho, investigou-se o uso de nanopartículas de ferro natural e modificado com surfactante na degradação de TCE. Avaliou-se sua eficiência em dois tipos de sistema, sendo um caracterizado pelo processo de agitação e outro pela percolação em leito fixo. Estudou-se, também, a sorção deste organoclorado em argila organofílica.

## 2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi estudar a degradação de tricloroetileno por FZ e a sua adsorção em argila organofílica para aplicação no tratamento de água contaminada.

Tem-se por objetivos específicos:

- Caracterizar o Ferro Zero natural e modificado e a bentonita natural e hidrofobicamente modificada;
- Realizar experimentos em coluna e em batelada para avaliar a degradação de tricloroetileno por Ferro Zero (FZ) e Ferro Zero Modificado (FZM);
- Realizar experimentos em batelada para avaliar a sorção de tricloroetileno por Bentonita Modificada (BM);
- Utilizar modelos matemáticos para a determinação do coeficiente de sorção e da taxa de degradação;
- Comparar a eficiência de degradação entre os dois sistemas (agitação, leito fixo);
- Comparar a eficiência de degradação entre os sistemas compostos por FZ e FZM;
- Identificar se houve a degradação por meio do aparecimento dos produtos resultantes da reação do organoclorado com FZ;
- Identificar o mecanismo de degradação preponderante;

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Organoclorados e a Contaminação do Ambiente

Compostos organoclorados são substâncias formadas por átomos de carbono, hidrogênio e cloro. Obtidos sinteticamente por meio da reação de cloro com hidrocarbonetos derivados do petróleo, dentre eles, metano, etano, propano, etileno e benzeno (CUBAS, 2004; MARONA, 2004), possuem diversas aplicações que variam de acordo com suas características físicas e químicas. A TABELA 3.1 apresenta algumas propriedades desses compostos.

TABELA 3.1 – PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE ORGANOCLORADOS

Composto	nº CAS	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Solubilidade em água (mg L <sup>-1</sup> )	Constante de Henry (atm m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	log K <sub>OC</sub> <sup>(a)</sup>	Pressão de Vapor mmHg	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )
Tricloroetileno	79-01-6	131,39	1366 <sup>(b)</sup>	0,011 <sup>(b)</sup>	2,03-2,66	74 <sup>(b)</sup>	1,46
Tetracloroetileno	127-18-4	165,83	150 <sup>(b)</sup>	1,8x10 <sup>-2 (b)</sup>	2,2 - 2,7	18,5 <sup>(b)</sup>	1,62
1,1,1- tricloroetano	79-00-5	133,41	4400 <sup>(c)</sup>	9,1x10 <sup>-4 (b)</sup>	2,03	124 <sup>(b)</sup>	1,32
1,1,2,2-Tetracloroetano	79-34-5	167,85	2830 <sup>(b)</sup>	3.67x10 <sup>-4 (b)</sup>	1,66 -2,38	4,62 <sup>(b)</sup>	1,60
1,1,2-Tricloroetano	79-00-5	133,41	4400 <sup>(c)</sup>	9,1x10 <sup>-4 (b)</sup>	1,06-2,49	22,49 <sup>(b)</sup>	1,44
1,1-Dicloroeteno	75-35-4	96,95	2500 <sup>(b)</sup>	0,19 <sup>(e)</sup>	1,81	591 <sup>(b)</sup>	1,21
Atrazina	1912-24-9	215,69	34,7 <sup>(d)</sup>	2,96x10 <sup>-9 (b)</sup>	1,96-2,33	2,89x10 <sup>-7(b)</sup>	1,23
DDT	50-29-3	354,49	0,025 <sup>(b)</sup>	8,3x10 <sup>-6 (b)</sup>	5,18	1,60x10 <sup>-7(c)</sup>	0,98

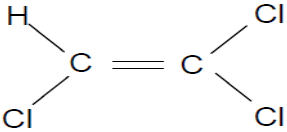
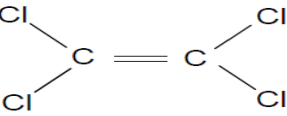
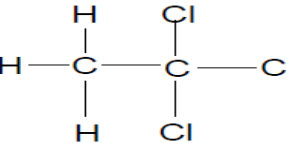
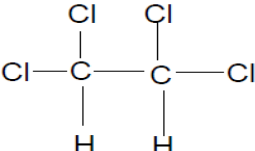
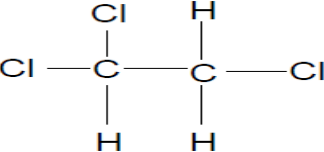
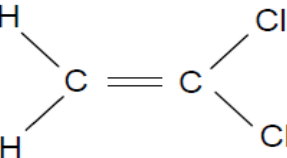
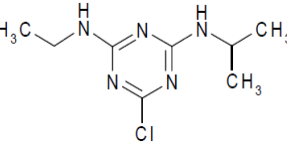
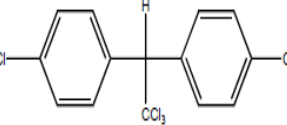
(a) Coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo, (b) 25°C, (c) 20°C, (d) 22°C, (e) 20-25°C.

FONTE: ATSDR (1989), ATSDR (1994) ATSDR (1997 a, b), ATSDR (2002), ATSDR (2003), ATSDR (2006), ATSDR (2008).

Dentre os compostos halogenados citados, pertencem ao grupo dos solventes clorados o tricloroetileno, tetracloroetileno, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, 1,1,2-tricloroetano e 1,1-dicloroeteno e, à família dos pesticidas, o DDT e a atrazina. As principais aplicações desses compostos são apresentadas na TABELA 3.2.

As fontes mais comuns de contaminação por organoclorados são vazamentos durante produção ou uso e deposição inadequada (MARONA, 2004; BAE *et al.*, 2007). Após emissão para o ambiente, as características particulares de cada composto irão definir como ocorre a exposição, o transporte, a distribuição, a degradação e a bioacumulação na biota aquática e terrestre.

TABELA 3.2 – APLICAÇÕES DE ALGUNS ORGANOCLORADOS

Compostos	Estrutura Química	Aplicações
Tricloroetileno		Desengraxante de metais, intermediário químico, retardante químico de chamas e inseticidas, lavagem de algodão, lã e outros tecidos, solvente;
Tetracloroetileno		Lavagem a seco; Desengraxamento de metais;
1,1,1- tricloroetano		Matéria prima para HCFC 141b, HCFC 142b;
1,1,2,2-Tetracloroetano		Usado na produção de tricloroetileno, tetracloroetileno e 1,2-dicloroetileno; solvente, filme fotográfico, extrator de óleos e gorduras;
1,1,2-Tricloroetano		Usado como solventes de óleos, gorduras, ceras e resinas;
1,1-Dicloroeteno		Intermediário para síntese orgânica; produção de copolímeros de cloreto de polivinilideno, acrilonitrila e cloreto de vinila;
Atrazina		Herbicida utilizado em plantações de milho, sorgo e cana de açúcar;
DDT		Foi utilizado como inseticida, principalmente no combate ao mosquito <i>Anopheles</i> , transmissor do parasita da malária;

FONTE: MARONA (2004); BAIRD (2002)

A principal característica dos solventes clorados é a baixa solubilidade em água, alta hidrofobicidade e pequena estrutura molecular, o que lhes conferem a capacidade de atravessar a membrana celular e acumular-se no tecido adiposo de organismos vivos. Além disso, a presença de cloro nestes compostos torna-os

resistentes à degradação por agentes naturais, persistindo no ambiente por longos períodos após a contaminação de água, solo e ar. Pode-se observar, ainda, que possuem densidade superior a da água, sendo, por isso, denominados líquidos de fase não-aquosa (DNAPLs – Dense Non-Aqueous Phase Liquids), além de alta capacidade de adsorção em solos, dificultando o processo de degradação dos compostos quando presentes no solo ou água subterrânea (CHANG *et al.*, 2006).

Por meio da contaminação do ambiente, estas substâncias atingem os organismos vivos, causando efeitos adversos que variam de acordo com o grau de exposição. A TABELA 3.3 descreve as principais consequências à saúde humana após contaminação por alguns organoclorados, valores orientadores para se avaliar o grau de contaminação de um ambiente e os níveis aceitáveis por alguns órgãos ambientais.

O tricloroetileno está entre os compostos mais encontrados em áreas contaminadas por organoclorados. Nos Estados Unidos, há cerca de 1500 áreas em que a presença deste composto foi detectada, de acordo com a EPA (2010). Enquanto no Brasil, a Cetesb (2009) identificou 186 regiões contaminadas por solventes clorados apenas em São Paulo.

De acordo com ATSDR (1997b), as operações de desengraxamento são a principal fonte de contaminação atmosférica por TCE. Uma vez na atmosfera, o processo de degradação dominante é a reação com radical hidroxila ( $OH^{\bullet}$ ), a qual apresenta tempo de meia-vida de aproximadamente sete dias. Considerando uma cinética de primeira ordem, este é o tempo necessário para que a concentração caia a metade do valor inicial. No entanto, a degradação dos 50% restantes pode ser relativamente longa. Os produtos de degradação desta reação incluem o fosgênio ( $COCl_2$ ), o cloreto de dicloroacetila e o cloreto de formila (MARONA, 2004).

Quando depositado na superfície da água e do solo, o mecanismo dominante é a perda do composto para a atmosfera por meio de volatilização. Todavia, a alta mobilidade do TCE no solo pode resultar em percolação para a subsuperfície e, conseqüentemente para águas subterrâneas. Nestes ambientes, o organoclorado é degradado lentamente e pode ser relativamente persistente (ATSDR, 1997b).



TABELA 3.3 – EFEITOS À SAÚDE E DIRETRIZES AMBIENTAIS DE ALGUNS ORGANOCLORADOS

Compostos	Efeitos à saúde	Diretrizes Ambientais
Tricloroetileno	Inalação: tontura, sonolência, inconsciência, dores de cabeça, dano aos nervos da face; Contato dérmico: erupções na pele; Danos ao fígado e rim, alterações batimentos cardíacos; Provável Carcinogênico para humanos (IARC).	Água Potável: 20 µg/L (WHO), 70 µg/L (518 MS); Solo: 0,0078 mg/Kg (VP <sup>(b)</sup> ) (Cetesb) Água Subterrânea: 70 µg/L (VI <sup>(a)</sup> ) (Cetesb)
Tetracloroetileno	Inalação: tontura, dores de cabeça, sonolência, confusão, náusea, dificuldades para andar e falar, inconsciência e morte; Contato Dérmico: Irritação; Provável Carcinogênico para humanos (IARC).	Água Potável: 40 µg/L (WHO), 40 µg/L (518 MS); Solo: 0,054 mg/Kg (VP <sup>(b)</sup> ) (Cetesb); Água Subterrânea: 40 µg/L (VI <sup>(a)</sup> ) (Cetesb)
1,1,1- tricloroetano	Inalação: tontura, perda de coordenação, inconsciência, diminuição da pressão arterial; Contato Dérmico: irritação; Não é considerado carcinogênico para humanos (IARC).	Água Potável: 0,2 mg/L (EPA); Solo: 11 mg/Kg (VI <sup>(a)</sup> ) (Cetesb); Água Subterrânea: 280 µg/L (VI <sup>(a)</sup> ) (Cetesb)
1,1,2,2- Tetracloroetano	Inalação: dose concentrada, sonolência, tontura, náusea e vômito; altos níveis (longo período), danos aos rins; Oral: diminuição da respiração e pressão arterial, pulso fraco e inconsciência; Não é considerado carcinogênico (IARC).	Água Potável: 0,17 µg/L (EPA);
1,1,2-Tricloroetano	Inalação: altos níveis causam sonolência e pode afetar o sistema nervoso, Contato Dérmico: ardor e queimação; Pode afetar rim, fígado e trato digestivo; Não é considerado carcinogênico (IARC).	Água Potável: 0,6 µg/L (EPA);
1,1-Dicloroetano	De acordo com ATSDR (1990), informações confiáveis não estão disponíveis, no entanto estudos mostram que o composto é cancerígeno para animais e exposições prolongadas causam danos ao rim.	Solo: 3 mg/kg (VI <sup>(a)</sup> urbano) (Cetesb) Água Subterrânea: 30 µg/L (VI <sup>(a)</sup> ) (Cetesb) Água Potável: 30 µg/L (518 MS)
Atrazina	Afeta o sistema reprodutivo; Não é considerado carcinogênico para humanos (IARC).	Água Potável: 2 µg/L (WHO) 3 µg/L (EPA)
DDT	Ingestão de grandes quantidades pode causar excitação, tremores nas mãos, transpiração, dores de cabeça, náuseas, vômitos e tontura; Provável Carcinogênico para humanos (IARC).	Solo: 0,01 mg/kg (VI <sup>(a)</sup> urbano) (Cetesb)

(a) VI: Valor de Intervenção; (b) VP: Valor de Prevenção;

FONTE: ATSDR (1989), ATSDR (1994), ATSDR (1997 a,b), ATSDR (2002), ATSDR (2003),  
 PORTARIA 518 MS (2004), CETESB (2005), ATSDR (2006), ATSDR (2008), IARC (2010), EPA  
 (2010); WHO (2008);

A principal via de decomposição do composto em solo e águas subterrâneas  
 é a biotransformação, sendo a desalogenação redutora o mecanismo

preponderante. No entanto, esse processo pode ser problemático, pois o produto formado é o cloreto de vinila, um conhecido carcinógeno. Há ainda evidências de que o tricloroetileno pode inibir a biomassa total, inclusive de fungos existentes no solo. Em ambientes aquáticos, a hidrólise e a oxidação não apresentam taxas significativas, o que torna a volatilização o único mecanismo de eliminação do TCE desse meio (ATSDR, 1997b; MARONA, 2004).

Com isso, observa-se que o tricloroetileno é um dos solventes clorados mais recalcitrante e tóxico quando presente nos compartimentos ambientais, sendo essa a razão pela escolha desse composto para o estudo de degradação e adsorção.

### 3.2 Destruição de Compostos Organoclorados via redução química

A grande contaminação dos compartimentos ambientais por organoclorados e os efeitos adversos que causam aos organismos vivos geraram a necessidade de desenvolver tecnologias capazes de eliminá-los do ambiente. Entre os métodos mais utilizados estão os não-destrutivos, como por exemplo, a adsorção. Esse é um processo físico que permite a depuração de efluentes através de remoção do contaminante para outro meio. Entretanto, as substâncias não são degradadas, mas apenas transferidas para uma nova fase, necessitando de tratamento secundário ou deposição em local adequado (FREIRE *et al.*, 1999). Essa tecnologia é indicada quando a concentração do contaminante na fase aquosa é baixa, o que permite a utilização do material adsorvente por um longo período e, também, por promover o acúmulo do composto, o que reduz o volume de resíduo gerado.

Os processos destrutivos, como incineração, degradação biológica e degradação química, caracterizam-se pela eliminação do composto do ambiente. A incineração é uma técnica bastante difundida. No entanto, a queima de compostos clorados na presença de oxigênio leva a formação de dioxinas e furanos, elementos com potencial nocivo aos organismos vivos (CUBAS, 2004), o que torna o método inadequado para organoclorados. Há ainda a necessidade de um tratamento secundário para eliminar os resíduos gasosos e sólidos da combustão (SCHIRMER, 2008).

A degradação de organoclorados por meio de processos químicos permite a conversão do composto à outra substância menos nociva ao ambiente e, muitas vezes, mais suscetível à bioremediação. Técnicas de oxidação, desalogenação e redução que utilizam insumos como ozônio, peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), cloro ( $Cl_2$ ) e metais de valência zero mostram-se promissoras à remediação de áreas impactadas por organoclorados.

### 3.2.1 Ferro de Valência Zero ( $\text{Fe}^0$ )

#### 3.2.1.1 Fundamentação Teórica

Metais de valência zero, tais como ferro, zinco e níquel tornaram-se uma tecnologia promissora para a degradação de contaminantes orgânicos e inorgânicos na água subterrânea, devido as suas vantagens de aplicação *in situ* e eficácia (CHANG *et al.*, 2006).

A descloração redutiva utilizando Ferro Zero ( $\text{Fe}^0$ ) é uma técnica que vem sendo largamente estudada nos últimos anos. Este composto mostrou-se capaz de degradar uma grande variedade de contaminantes, incluindo alifáticos clorados, aromáticos clorados (LIAO *et al.*, 2007), aromáticos nitrados (Mu *et al.*, 2004) e metais pesados (LI *et al.*, 1999).

O par redox formado pelo ferro metálico em seu estado elementar,  $\text{Fe}^0$ , e a forma aquosa dissolvida,  $\text{Fe}^{+2}$ , tem um potencial padrão de redução,  $E^0$ , de  $-0,440$  V em relação ao eletrodo de hidrogênio (Equação 1).



Isso faz do Ferro Zero um agente redutor relativamente forte frente a diversas substâncias, tais como íons hidrogênio, carbonato, sulfato, nitrato, oxigênio, e muitos compostos orgânicos, principalmente organoclorados e nitroaromáticos (ARRUDA, 2005; FREIRE, 2005; SOEIRA, 2007).

A semi-reação catódica pode ocorrer em condições oxidas e anóxicas. Sob condições aeróbias, o acceptor de elétrons é a molécula de oxigênio, sendo formado na reação o íon hidroxila,  $\text{OH}^-$  (Equação 2). Em meio anaeróbio, os aceptores de elétrons são  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}^+$ , com a produção de  $\text{H}_2$  e  $\text{OH}^-$  (Equações 3 e 4).



Em ambos os sistemas aeróbio e anaeróbio, há um aumento no valor do pH. No entanto, este aumento é mais pronunciado para o regime aeróbio, como pode ser observado pela estequiometria das Equações 2 e 4. Este aumento de pH ocasiona a precipitação de ferro na forma de hidróxidos que podem depositar-se sobre a superfície das partículas do ferro elementar, diminuindo, assim, sua reatividade (SOEIRA, 2007).

Quando o meio contém compostos orgânicos halogenados (RX), esses podem atuar como aceptores de elétrons e, na presença de um doador de prótons, como, por exemplo, a água, serem reduzidos no processo de corrosão do Ferro Zero (Equação 5).



A semi-reação catódica da maioria dos haletos de alquila apresenta potenciais padrão de redução que variam entre +0,5 e +1,5 V em pH 7 (MATHESON e TRATNYEK, 1994). Assim, a reação global entre as Equações 1 e 5 (Equação 6) costuma ser realizada sob condições termodinâmicas muito favoráveis.



Observando esses processos de corrosão, Matheson e Tratnyek (1994) propuseram três mecanismos de descloração, como é apresentado na FIGURA 3.1. O *Mecanismo (a)* representa a transferência direta de elétrons do  $Fe^0$  para o organoclorado (RCI) adsorvido na interface metal-água, resultando na descloração e produção de  $Fe(II)$ . O *Mecanismo (b)* mostra que o  $Fe^{+2}$  pode atuar como agente redutor, levando a formação de  $Fe^{+3}$ , embora seja uma reação bastante lenta. Por fim, o *Mecanismo (c)* demonstra que o  $H_2$  resultante da corrosão do FZ em meio anaeróbio pode reagir com RCI em presença de um catalisador efetivo, dentre estes, partículas sólidas presentes no meio reacional ou a própria superfície do Ferro Zero. No entanto quando um catalisador não está presente, o  $H_2$  tende a acumular-se na superfície do  $Fe^0$ , inibindo o processo de degradação (MATHESON E TRATNEYK, 1994; SOEIRA, 2007).

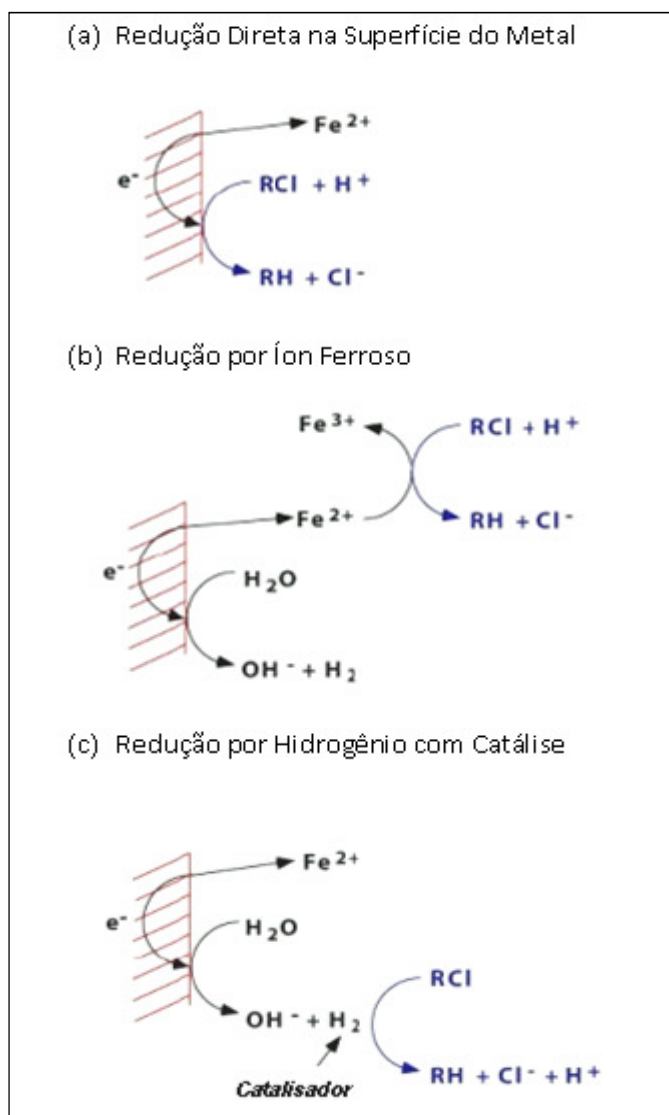


FIGURA 3.1 – MECANISMOS DE OXIDAÇÃO DO FERRO E REDUÇÃO DE ORGANOCLORADOS  
 FONTE: ARRUDA (2005)

Tendo por base os processos descritos acima, diversos estudos estão sendo desenvolvidos com o objetivo de avaliar a eficácia do FZ na remediação ambiental de compostos organoclorados.

### 3.2.1.2 Degradação de Tricloroetileno por Ferro Zero

A degradação de tricloroetileno por Ferro Zero é um processo que engloba diversas etapas. A primeira delas é a transferência do contaminante para a

superfície do metal por meio da difusão. Em seguida, há a adsorção em um sítio favorável. Então, elétrons são transferidos do FZ para o TCE promovendo a sua desalogenação. Por fim, há a consequente transferência desses produtos para a solução (CHEN *et al.*, 2001).

A desalogenação de tricloroetileno pode ocorrer por dois mecanismos: hidrogenólise e eliminação redutiva (ROBERTS *et al.*, 1996; ARNOLD e ROBERTS, 2000). Na hidrogenólise há a troca do halogênio ( $Cl^-$ ) pelo íon hidrônio ( $H^+$ ) por meio da formação de um intermediário com sítio negativo, o carbânion. Esse, após abstrair o hidrogênio de uma molécula de água, forma o dicloroetileno, cuja estrutura molecular dependerá da posição em que ocorrer a abstração do cloro e do rearranjo da molécula neste processo (FIGURA 3.2).

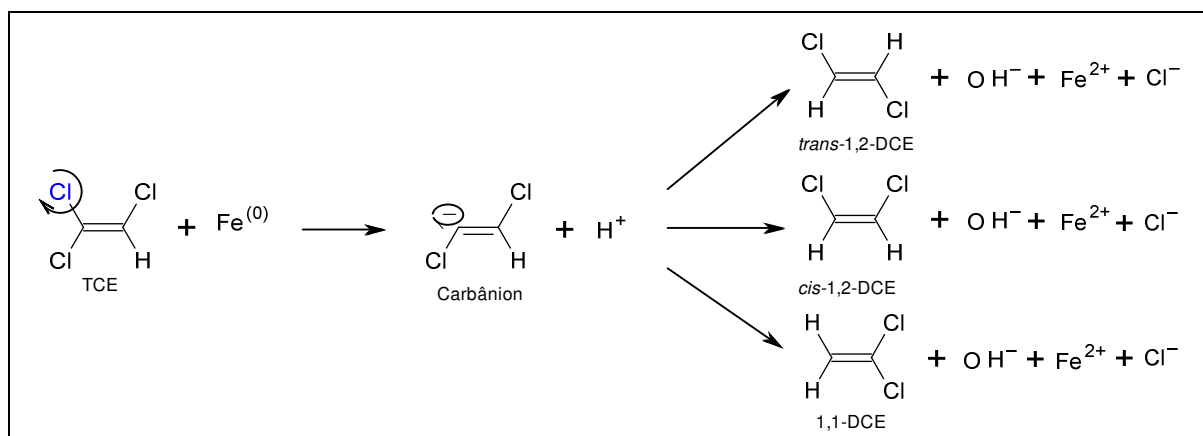


FIGURA 3.2 – DEGRADAÇÃO DE TCE VIA HIDROGENÓLISE

Na eliminação redutiva ou  $\beta$ -eliminação, a degradação efetua-se em uma única etapa, sem a formação de compostos intermediários. Concomitantemente a remoção de um cloro do carbono  $\alpha$  pelos elétrons resultantes da oxidação do ferro, ocorre a cisão heterolítica do cloro presente no carbono adjacente ( $\beta$ ), resultando na formação de cloroacetileno (FIGURA 3.3).

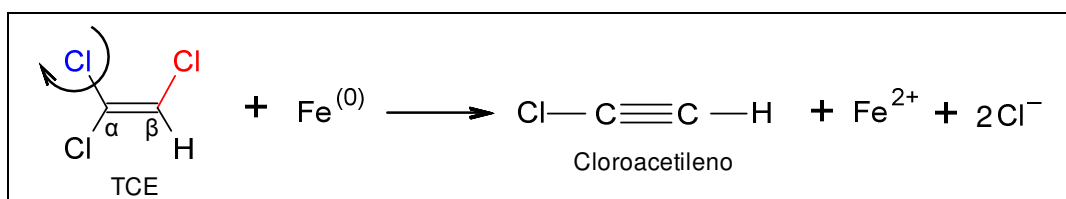


FIGURA 3.3 – DEGRADAÇÃO DE TCE VIA  $\beta$ -ELIMINAÇÃO

Após esta primeira etapa de descloração do TCE, com formação de cloroacetileno e dicloroetileno (*cis*, *trans* ou 1,1-DCE), o processo de degradação dos intermediários continua e outros elementos são formados. A FIGURA 3.4 apresenta os principais produtos resultantes da degradação destes compostos e os respectivos mecanismos de formação.

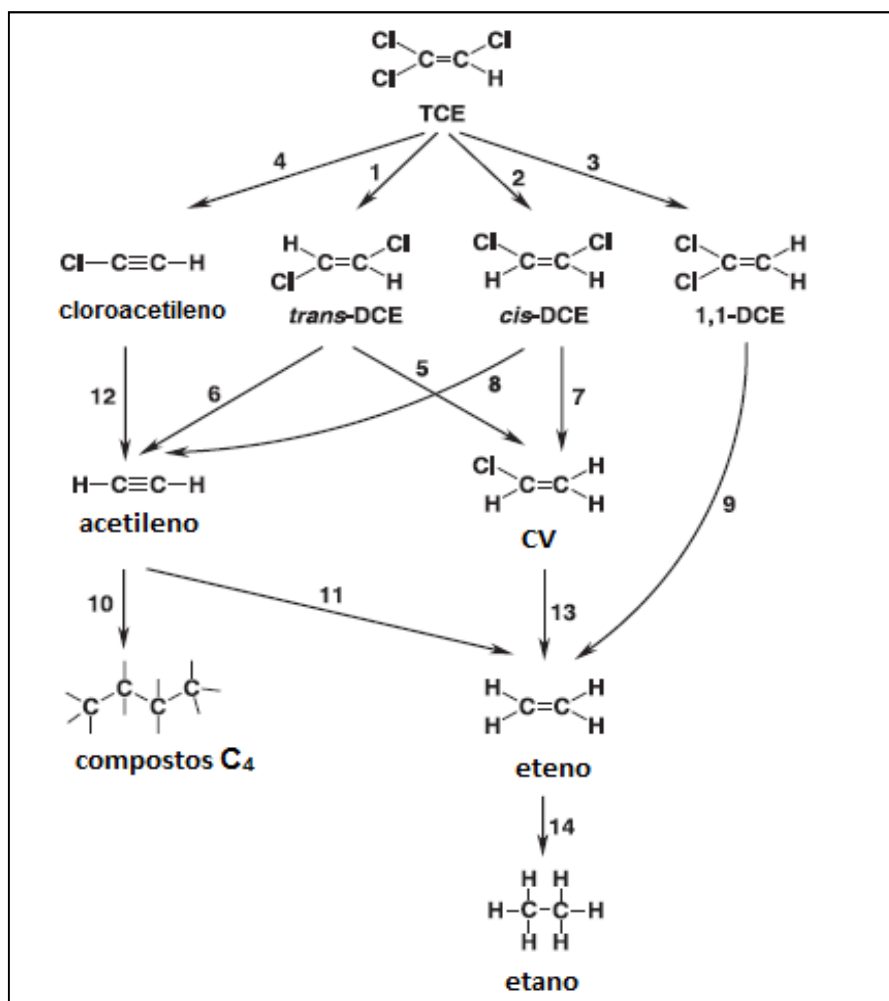


FIGURA 3.4 – VIAS DE DEGRADAÇÃO DO TCE por FZ. NÚMEROS 1, 2, 3, 5, 7, 12 e 13 CORRESPONDEM A HIDROGENÓLISE; 4,6,8 REFEREM-SE A  $\beta$ -ELIMINAÇÃO; 9 A  $\alpha$ -ELIMINAÇÃO E 11,14 A HIDROGENAÇÃO  
FONTE: SCHÄFER *et al.* (2003)

Arnold e Roberts (2000), com o objetivo de avaliar o mecanismo preponderante na degradação de TCE, conduziram experimentos por agitação em frascos que continham 0,25 g de FZ particulado em 160 mL de solução. Determinaram a taxa de degradação do composto em relação aos intermediários cloroacetileno, *cis*-DCE, *trans*-DCE e 1,1-DCE, e quantificaram os produtos finais desse processo. Utilizando um modelo que considera competição intraespecífica e



degradação limitada por adsorção e reação na superfície, obtiveram taxas de degradação de 0,33, 0,00591, 0,000772 e 0,00442  $\mu\text{M/h}$ , para cloroacetileno, *cis*-DCE, *trans*-DCE e 1,1-DCE, respectivamente e altas concentrações de etano e eteno. O ajuste de curvas aos resultados obtidos foi satisfatório quando se utilizou a via de degradação que considera a formação de cloroacetileno como intermediário, o que caracterizou a  $\beta$ -eliminação como mecanismo preferencial de redução do contaminante.

Já Liang *et al.* (1997), estudaram um sistema com 25 g de limalha de ferro em 125 mL de solução 2 mg/L de TCE, obtiveram uma mistura de intermediários que incluía, após 24 horas de experimento, aproximadamente 12% de *cis*-DCE, 8% de cloreto de vinil, menos que 1% de 1,1-DCE e altas concentrações de etano e eteno. Comportamento semelhante foi observado por Orth e Gillham (1996), porém em escoamento dinâmico. Nos experimentos realizados em coluna preenchida com 15% (m/m) de Ferro Zero e areia, o principal produto encontrado foi o eteno, seguido de etano. Além disso, de 3 a 3,5% do tricloroetileno inicial foi degradado a compostos clorados, incluindo os três isômeros de dicloroetileno e o cloreto de vinil.

A degradação de TCE a compostos não clorados é uma das principais vantagens da tecnologia utilizada. A presença de subprodutos clorados, principalmente os isômeros de dicloroetileno e cloreto de vinil é indesejada, pois a exposição por um longo período a estes compostos podem causar danos à saúde. A EPA (2010), por exemplo, estabelece limites de 0,007 mg/L para o 1,1-DCE, 0,07 mg/L para *cis*-1,2 DCE, 0,1 mg/L para *trans*-1,2-DCE e 0,002 mg/L para o cloreto de vinil em água potável.

Todavia, a identificação qualitativa de compostos gerados no processo de redução não é o único fator que qualifica o método como eficaz na remediação de compostos clorados. A determinação da taxa na qual este processo ocorre é necessária para se estimar em quanto tempo a concentração atingirá níveis aceitáveis. Para isso, modelos teóricos são ajustados aos dados obtidos em experimentos laboratoriais e fatores físicos e químicos que podem influenciar neste processo também são avaliados.

Estudos desenvolvidos por diversos autores (BURT, 2005; MATHESON, 1994) têm demonstrado que a redução do TCE em presença de FZ segue uma

cinética de pseudo primeira ordem em relação à concentração do contaminante, como descrito pelas Equações 7 e 8.

$$C(t) = C_0 e^{-kt} \quad (7)$$

$$C(t) = C_0 e^{-k_{SA}\rho_A t} \quad (8)$$

Em que  $C(t)$  é a concentração do composto no tempo  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_0$ , a concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $k$ , a taxa de degradação de pseudo primeira ordem ( $\text{h}^{-1}$ ),  $k_{SA}$ , taxa de degradação normalizada ( $\text{Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$ ),  $\rho_A$ , concentração de área superficial ( $\text{m}^2 \text{L}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo (h).

Os principais fatores que influenciam a taxa de degradação são a área superficial de FZ disponível na solução, condição da superfície do FZ, pH, concentração inicial do contaminante e ocorrência de reações paralelas, dentre elas, redução de moléculas de água.

A presença de impurezas na superfície das partículas de ferro, principalmente magemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e grafite (C), formam filmes passivos ao redor da partícula, o que inibe o acesso à superfície reativa e, conseqüentemente, a troca de elétrons, reduzindo a taxa de degradação (LIU *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2006). A descoberta deste empecilho levou ao desenvolvimento de técnicas de pré-tratamento do FZ, sendo a lavagem com ácido clorídrico ou sulfúrico a mais utilizada. De acordo com Liu *et al.* (2006), há um aumento na taxa de degradação porque em meio ácido ocorre uma alteração na conformação dos óxidos na superfície do ferro de magemita para goetita hidratada ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), a qual não inibe a troca de elétrons com o meio.

A taxa de degradação de pseudo primeira ordem obtida por diversos autores em diferentes experimentos é apresentada na TABELA 3.4. Para experimentos em que houve o tratamento prévio com ácido, observa-se que há aumento significativo na taxa de reação. Ruiz *et al.* (2000), por exemplo, obteve taxa de degradação duas vezes maior ao utilizar FZ previamente lavado com ácido, enquanto Liu *et al.* (2006) só observou o processo de degradação após a purificação ácida.

Puls e Su (1999) ao avaliarem o processo de redução na presença de FZ de diferentes origens, observaram que o tratamento com ácido aumenta a área superficial das partículas (TABELA 3.4). De acordo com Agrawal e Tratnyek (1996), esse aumento da superfície específica ocorre devido à corrosão provocada pelo ácido, que gera sulcos ou cavidades na estrutura da partícula. Há, portanto, um maior contato entre o contaminante e a superfície, acelerando o processo de degradação, embora se verifique uma diminuição na taxa de degradação normalizada ocasionada pelo aumento da área superficial.

A verificação da dependência da taxa de degradação em relação à área superficial específica levou pesquisadores a investigarem a eficiência de nanopartículas de FZ nos processos de remediação ambiental por degradação redutiva. As nanopartículas, com diâmetros que variam de 1 a 100 nm, apresentam como característica principal alto valor de área superficial específica em relação ao volume e alta reatividade decorrente de superfície livre de impurezas (ZHANG E WANG, 1997).

Além de apresentarem taxas de degradação superior às obtidas com micropartículas, outra vantagem das nanopartículas é a possibilidade de injeção direta em águas subterrâneas contaminadas (FIGURA 3.5). A maioria dos solventes clorados possui densidade superior a da água, tendendo a acumular-se abaixo desta quando presentes em altas concentrações no subsolo. Devido a dificuldade de remoção do contaminante, estas regiões acabam atuando como zona de recarga de contaminação para a água subterrânea. Como a utilização de barreiras reativas é economicamente inviável em profundidades maiores do que 30 metros, as nanoFZ tornaram-se uma tecnologia aplicável para a descontaminação de águas subterrâneas a grandes profundidades.

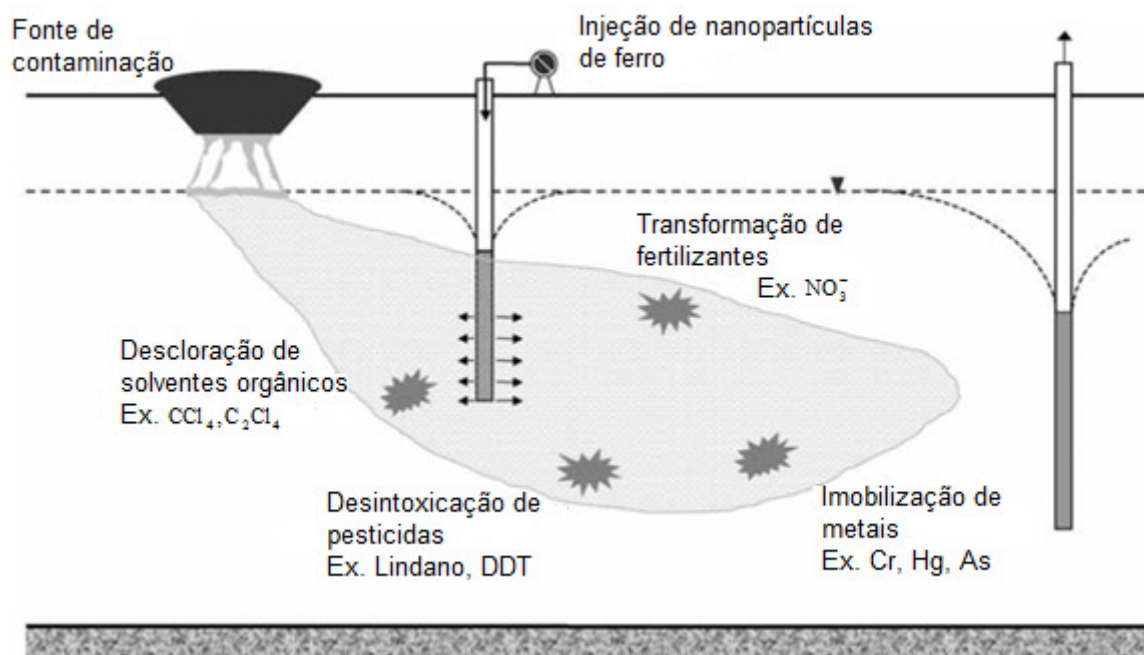


FIGURA 3.5 – FERRO ZERO NANOPARTICULADO PARA REMEDIAÇÃO *IN SITU*  
 FONTE: ZHANG (2003)

No entanto, a tendência de aglomeração ocasionada por forças magnéticas (MANTHIRAM e ZHANG, 1997) e a consequente sedimentação (LIN, 2010; PHENRAT *et al.*, 2007) destas partículas juntamente com a redução da eficiência decorrente da reação com moléculas de água, levou a necessidade de desenvolvimento de técnicas capazes de impermeabilizar a superfície, tornando-as suscetíveis apenas ao contato com o contaminante alvo e aumentando sua mobilidade no meio reacional.

Uma das técnicas utilizadas com este objetivo é a adsorção de surfactantes a partícula de ferro. Surfactantes são moléculas constituídas de uma porção hidrofóbica (apolar) e uma porção hidrofílica (polar). A porção apolar é uma cadeia de hidrocarbonetos, enquanto a porção polar pode ser iônica (aniônica ou catiônica), não iônica ou anfótera.

TABELA 3.4 – TAXA DE DEGRADAÇÃO DE TCE OBTIDA POR DIVERSOS AUTORES

Tipo FZ	Experimento	Conc. Inicial TCE	Taxa de degradação	Fonte
Fisher Scientific (100 mesh)	Agitação	12 mols L <sup>-1</sup>	0,011 h <sup>-1</sup>	Arnold e Roberts (2000)
Fisher Scientific (100 mesh)		140 mols L <sup>-1</sup>	0,002 h <sup>-1</sup>	
Fisher Scientific (100 mesh)	Coluna 0,287 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> 15% FZ	1,27, 4,69, 10,2, e 61 mg L <sup>-1</sup> .	0,238 a 0,188 h <sup>-1</sup>	Orth e Gillham (1996)
FZ (100 mesh)	Agitação 0,77 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	14 mg L <sup>-1</sup>	0,0027 h <sup>-1</sup>	Ruiz <i>et al.</i> (2000)
FZ (100 mesh) (HCl)			0,00474 h <sup>-1</sup>	
Fisher Scientific (18-100 mesh)	Coluna 0,76 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	8,3 mg L <sup>-1</sup> 48 mg L <sup>-1</sup>	0,0071 min <sup>-1</sup> 0,0027 min <sup>-1</sup>	Grant e Kueper (2004)
Peerless	Agitação 25 gFZ L <sup>-1</sup>	20 mg L <sup>-1</sup>	0,0021 h <sup>-1</sup>	Slater <i>et al.</i> (2002)
Fisher	Agitação, 300 gFZ L <sup>-1</sup> 0,091 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	2 mg L <sup>-1</sup>	0,001102 L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>	Puls e Su (1999)
Master Builders	1,164 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>		0,000109 L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>	
Peerless	0,699 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>		0,000103 L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>	
Aldrich	0,192 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>		0,0000032 L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>	
Fisher (HCl)	0,334 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>		0,000308 L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>	
Master Builders (HCl)	2,136 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>		0,0000690 L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>	
Peerless (HCl)	1,269 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>		0,0000344 L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>	
Aldrich (HCl)	1,93 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>		0,0000011 L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>	
nano FZ micro FZ	Reator, gFZ L <sup>-1</sup> , pH 5,4	350 mg L <sup>-1</sup>	Redução de 23,3% do TCE em 576 h Redução de 1,6 % do TCE em 576 h	Barnes <i>et al.</i> (2010)
micro FZ micro FZ (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Agitação 250 gFZ L <sup>-1</sup> 0,287 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	90 mg L <sup>-1</sup>	0 h <sup>-1</sup> 0,084 h <sup>-1</sup>	Liu <i>et al.</i> (2006)
nanoFZ	Agitação 33,5 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> 20 gFZ L <sup>-1</sup>	20 mg L <sup>-1</sup>	0,003 L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>	Zhang e Wang (1997)
nanoFZ	Agitação 31,4 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> 5 gFZ L <sup>-1</sup>	10 mg L <sup>-1</sup>	70% em 30 minutos	Choe <i>et al.</i> (2001)
nanoFZ	Agitação 5 gFZ L <sup>-1</sup>	100 mg L <sup>-1</sup>	70% em 100 horas	Li <i>et al.</i> (2003)
nanoFZ	Agitação 36,5 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> 1,9 gFZ L <sup>-1</sup>	4,4 mg L <sup>-1</sup>	0,014 L h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>	Liu <i>et al.</i> (2005)

O estudo da influência de surfactantes na taxa de degradação de compostos orgânicos clorados tem demonstrado que a redução pelo ferro elementar, em partículas cuja superfície foi alterada pela inclusão do surfactante, depende da característica iônica do composto utilizado neste processo. Cho e Park (2006) demonstraram que a remoção de percloroetileno (PCE) e a produção de TCE por partículas de FZ modificadas com Triton X-100 (não iônico) e cloreto de hexadecil trimetil amônio (HDTMA, catiônico) em concentrações duas vezes maiores que a concentração micelar crítica (CMC) e na metade desta foram 1,2-1,8 vezes maior do que sem surfactante. Quando um surfactante aniônico (Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio) foi utilizado nas mesmas condições, a remoção de PCE dobrou e a produção de TCE diminuiu.

Em experimentos de degradação de TCE por agitação em soluções que continham  $100 \text{ g L}^{-1}$  de FZ ( $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e surfactante nas proporções de 0,5 CMC, 1 CMC e 2 CMC com  $36,4 \text{ mg L}^{-1}$  de TCE em pH 3, Shin *et al.* (2008) observaram que surfactantes catiônicos abaixo da concentração micelar crítica aumentaram a taxa de degradação do composto, enquanto que aniônicos e não iônicos inibiram a descloração, sendo que a taxa de redução em surfactantes não iônicos é dependente do comprimento da cadeia carbônica. De acordo com esses autores, interações eletrostáticas entre o grupo cloreto eletronegativo do TCE e o grupo positivo do surfactante catiônico aumentam a sorção do organoclorado na superfície do ferro elementar, enquanto surfactantes aniônicos e não iônicos diminuem esse processo, o que reduz a taxa de descloração.

Outra tecnologia avaliada é a combinação de Ferro Zero com argilas hidrofobicamente modificadas. Argilas organofílicas têm como característica a sua capacidade de adsorver compostos orgânicos, permitindo uso amplo no tratamento de contaminantes. Estas são produzidas pela troca de cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos, tais como  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , presentes na superfície do mineral por cátions orgânicos de amônia quaternária da forma  $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}]^+$  ou  $[(\text{CH}_3)_2\text{NRR}]^+$ , resultando em uma argila com propriedades organofílicas que pode comportar-se como adsorvente para hidrocarbonetos (VIANNA *et al.*, 2004). A adição de ferro a estes materiais permite não só a remoção do contaminante do meio, como também a sua degradação a compostos muitas vezes menos recalcitrantes.

Li *et al.* (1999) utilizaram zeólita modificada com ferro zero e surfactante catiônico (HDTMA) para avaliar a taxa de degradação de PCE em sistemas por agitação e observou que a taxa de redução de pseudo-primeira ordem aumentou por um fator de 3 em relação à zeólita modificada somente com  $\text{Fe}^0$ .

Zhang *et al.* (2002) realizou experimentos em coluna preenchidas com zeólita modificada com Ferro Zero e surfactante catiônico (HDTMA – hexadecil trimetil amônio), tendo por objetivo investigar a degradação de percloroetileno em condição de escoamento dinâmico. Os resultados demonstraram que a taxa de redução de PCE na presença de zeólita modificada com HDTMA e FZ foi três vezes superior a obtida somente com zeólita e Ferro Zero. Este aumento na taxa demonstra que a presença de um meio hidrofóbico aumenta o contato entre o contaminante e a superfície reativa.

Cho *et al.* (2005) realizou experimentos em coluna com diferentes proporções de bentonita orgânica e partículas de ferro elementar e observou uma taxa de redução do tricloroetileno sete vezes superior a obtida somente com Ferro Zero.

Portanto, pode-se observar que há grande diversidade de aplicações para as partículas de FZ na remediação ambiental de áreas contaminadas não só por organoclorados, mas também por metais pesados, pesticidas, fertilizantes, entre outros. Essa tecnologia pode atuar em conjunto com outras, dentre elas as argilas orgânicas, de modo a fornecer resultados satisfatórios no processo de descontaminação de águas subterrâneas e solo e no tratamento de efluentes industriais.

### 3.3 Remoção de Organoclorados via adsorção em Argilas

#### 3.3.1 Argila

Souza Santos (1992) define argila como um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire certa plasticidade quando umedecido com água, sendo que quimicamente, são as argilas formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio.

Modernamente sabe-se que a argila é uma rocha constituída essencialmente por um grupo de compostos químicos inorgânicos cristalinos denominados argilominerais (COELHO *et al.*, 2007). Entretanto, além dos argilominerais, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, cristalinos ou amorfos (RODRIGUES, 2009).

Os argilominerais são partículas formadas basicamente por grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e hidroxila ao redor de cátions como  $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Fe}^{+2}$  nos grupos tetraédricos e  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Li}^{+1}$  nos grupos octaédricos (OLIVEIRA, 2008). Os tetraedros individuais ligam-se entre si formando folhas denominadas tetraédricas e os octaedros individuais formam folhas chamadas octaédricas. A estrutura básica de um tetraedro e de um octaedro é apresentada na FIGURA 3.6.

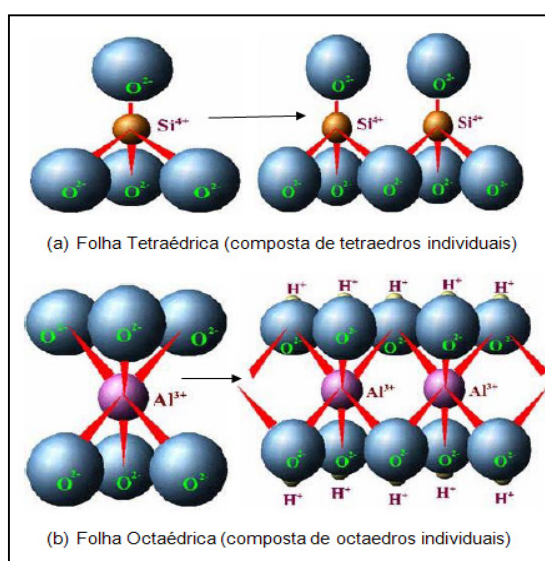


FIGURA 3.6 – COMPOSIÇÃO BÁSICA DE UM ARGILOMINERAL  
FONTE: SILVA (2005); MELGAR (2009)



Existem diversos tipos de argilominerais. Estes são classificados de acordo com sua composição química e estrutura cristalina. As estruturas cristalinas são classificadas em dois tipos: estrutura 1:1 e estrutura 2:1. Quando o argilomineral é composto por uma folha de tetraedros e uma folha de octaedros, é denominado 1:1, da mesma forma, quando é formado por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica, é denominado 2:1 (SILVA, 2005). A classificação dos argilominerais é apresentada na TABELA 3.5.

TABELA 3.5 – GRUPOS DE ARGILOMINERAIS MAIS IMPORTANTES

<b>Família</b>	<b>Grupo</b>	<b>Argilominerais</b>
2:1	Esmectitas	Montmorilonita, Saponita e Hectorita
1:1	Caulinita	Caulinita e Haloisita
1:1	Serpentinas	Amianto, Crisolita, Antigorita
2:1	Talco-Pirofilita	Talco e Pirofilita
2:1	Micas	Ilita, Mica Moscovita, Sericita, Lepidolita
2:1	Vermiculitas	Macro-vermiculitas
2:1	Cloritas	Clorita

FONTE: SOUZA SANTOS (1992).

Dentre os diversos grupos citados na TABELA 3.5, o que tem merecido destaque é o das esmectitas devido a características peculiares, como alta capacidade de troca catiônica (CTC), que é em média dez vezes maior do que a dos demais grupos (OLIVEIRA, 2008), pequena dimensão dos cristais, elevada capacidade de inchamento em água e área específica em torno de  $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (PAIVA et al, 2008). Devido a estas propriedades, as argilas que contém esse grupo de argilomineral em maior quantidade são largamente utilizadas para a obtenção de argilas organofílicas, sendo que a mais utilizada é a bentonita por possuir concentrações de montmorilonita em proporções que variam de 60 a 95%.

### 3.3.2 Argilas Bentoníticas

#### 3.3.2.1 Características

Bentonita é o nome genérico utilizado para caracterizar um tipo de argila constituída predominantemente do argilomineral montmorilonita. Este tipo de mineral, por sua vez, pertence ao grupo das esmectitas, cuja fórmula química teórica é  $M^{+}_{x+y}(Al_{(2-y)}Mg_y)(Si_{(4-x)}Al_x)O_{10}(OH)_2$  (PEREIRA, 2008), em que  $M^{+}$  é um cátion monovalente, e tem uma estrutura em camadas 2:1, ou seja, é formado por uma folha octaédrica de alumina e duas folhas tetraédricas de sílica unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (FIGURA 3.7). Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 µm a 0,1 µm em diâmetro, com tamanho médio de 0,5 µm e formato de placas ou lâminas (SILVA *et al.*, 2008). As placas ligam-se entre si por forças polares relativamente fracas e por forças do tipo Van der Waals, sendo o espaço interlamelar (entre camadas), ou galeria, ocupado por cátions trocáveis hidratados, como  $Na^{+}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $H_3O^{+}$ , dentre outros. Estes cátions, fixos eletrostaticamente a superfície da argila, têm por função compensar as cargas negativas geradas por substituições que ocorrem no reticulado, tendo-se substituições isomórficas tetraédricas, como por exemplo, o  $Si^{+4}$  sendo substituído por  $Al^{3+}$  e este por  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ , ou  $Mg^{2+}$  por  $Li^{+}$  e substituições octaédricas, dentre elas,  $Al^{+3}$  por  $Mg^{+2}$ . Cerca de 20% dos cátions trocáveis se apresentam nas superfícies laterais e 80% no espaço interlamelar (VOSSEN, 2009).

Para uso industrial, a bentonita é classificada de acordo com o cátion trocável presente em sua estrutura, sendo denominada bentonita sódica a que apresenta o sódio e cálcica, a que contém cálcio (LÉON, 2002; VIOTTI, 2006). A principal diferença entre estes dois tipos de bentonita é a sua capacidade de inchamento em água.

A bentonita sódica quando exposta a umidade atmosférica adsorve água até uma quantidade correspondente a uma monocamada de água por partícula. No entanto, quando imersa em solução aquosa adsorve continuamente várias camadas de moléculas de água, inchando e aumentando de volume, o que promove o desfolhamento das partículas de argila. A bentonita cálcica adsorve aproximadamente três monocamadas de água quando exposta à umidade

atmosférica. Porém, em meio aquoso a adsorção de mais camadas de água não ocorre, não se dá o desfolhamento acentuado de partículas e estas precipitam rapidamente em soluções aquosas (LÉON, 2002; PEREIRA, 2008).

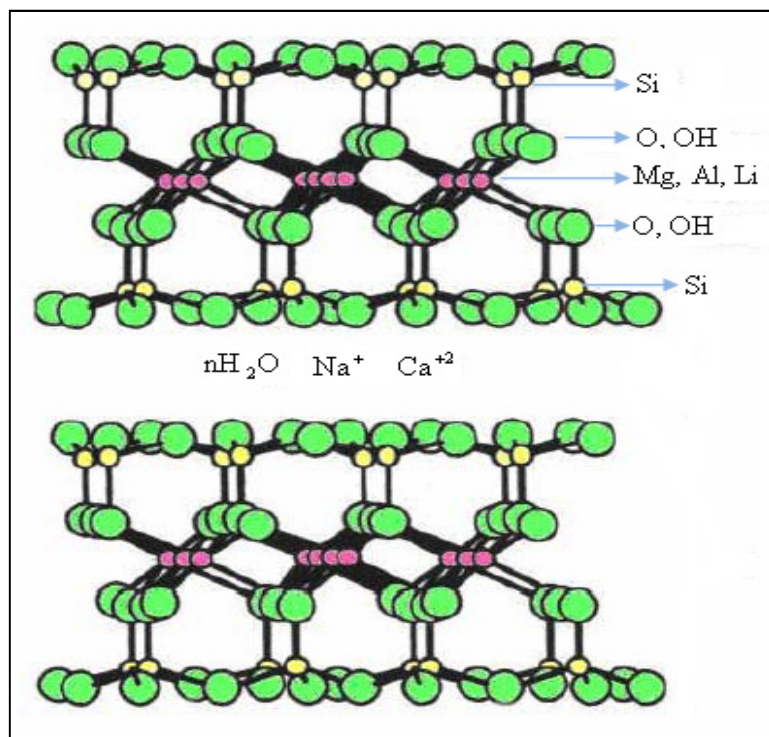


FIGURA 3.7 – ESTRUTURA DA ARGILA MONTMORILONITA  
 FONTE: SILVA *et al.* (2008)

A diferença no inchamento das montmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se a força de atração entre as camadas, que é maior quando o cálcio está presente, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas, e seja então adsorvida (SILVA *et al.*, 2008).

Outras propriedades interessantes da bentonita incluem moderada carga negativa superficial, conhecida como capacidade de troca de cátions expressa em meq/100 g que varia de 80 a 150 meq/100 g de argila, elevada área específica (área da superfície externa das partículas), em torno de 800 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e a solventes (PAIVA *et al.*, 2008).

### 3.3.2.2 Aplicações

Segundo levantamento realizado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2003), as principais aplicações de argila bentonítica no mercado nacional são:

- Indústria petrolífera (agente tixotrópico nas perfurações dos poços de petróleo);
- Indústria siderúrgica (pelotização de minério de ferro);
- Indústria de fundição (aglomerante em sistemas de areia verde);
- Indústria de tintas e vernizes (espesante);
- Indústria vinícola (elemento filtrante e clarificante de vinhos e sucos);
- Indústria de construção civil (impermeabilizante de barragens, mêtros e aterros sanitários);
- Perfuração de poços artesianos (estabilizador de solos);
- Indústria farmacêutica e de cosméticos;

As reservas oficiais brasileiras totalizam aproximadamente 42 mil toneladas, sendo que 40,3% do total situam-se no Paraná; 27,3% em São Paulo e 24,9% na Paraíba, sendo este último o principal estado produtor (DNPM, 2008).

### 3.3.2.3 Argilas Organofílicas

Argilas organofílicas ou organoargilas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais (PAIVA *et al.*, 2008).

As bentonitas organofílicas são preparadas a partir da bentonita sódica. A bentonita natural possui como cátion interlamelar o sódio ( $\text{Na}^+$ ) que por ser monovalente, é mais facilmente trocável (VOSSEN, 2009). Além disso, como apresentado na *Seção 3.3.2.1*, em dispersões aquosas, este tipo de argila apresenta-se em elevado grau de delaminação, isto é, as lamelas encontram-se umas separadas das outras, o que facilita a introdução dos compostos orgânicos que irão torná-las organofílicas.

Os compostos utilizados no processo de organofilização são moléculas constituídas de uma porção hidrofóbica (apolar) e uma porção hidrofílica (polar). A

porção apolar é uma cadeia de hidrocarbonetos, enquanto a porção polar é catiônica. As moléculas mais empregadas neste processo são os sais quaternários de amônio, cuja estrutura é formada basicamente por cadeias carbônicas covalentemente ligadas ao átomo de nitrogênio, e a carga positiva deste átomo é neutralizada por um ânion (PAIVA *et al.*, 2008). A TABELA 3.6 apresenta alguns dos sais quaternários de amônio, geralmente na forma de cloretos ou brometos, que são empregados na organofilização.

TABELA 3.6 – TIPOS DE SAIS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO UTILIZADOS NA ORGANOFILIZAÇÃO

Sal Quaternário	Fórmula Química
Haleto de diestearil dimetil amônio	$[(CH_3)_2(C_{18}H_{37})_2N^+]X^-$
Haleto de dialquil dimetil amônio	$[(CH_3)_2R_2N^+]X^-$
Haleto de alquil benzil dimetil amônio	$[(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)RN^+]X^-$
Haleto de alquil dimetil hidroxietil amônio	$[(CH_3)_2(C_{18}H_{37})(C_2H_4OH)N^+]X^-$
Haleto de alquil trimetil amônio	$[(CH_3)_3RN^+]X^-$
Haleto de cetil trimetil amônio	$[C_{12}H_{33}N^+(CH_3)_3]X^-$

FONTE: PAIVA *et al.* (2008)

Para tornar a argila organofílica, é feito um processo de troca iônica, que consiste basicamente em dispersar a argila em água quente ou fria, adicionar o surfactante previamente dissolvido e manter em agitação por um determinado tempo, lavar para retirar o excesso de sal de amônio não intercalado, filtrar, secar, desagregar o material obtido e peneirar. As condições de processamento, tais como tempo de agitação, concentração de surfactante e temperatura da água são bastante variáveis e dependem do tensoativo utilizado (RODRIGUES, 2009). Como no Brasil não se conhecem depósitos de argilas esmectíticas naturalmente sódicas, é prática industrial usual a transformação de parte das suas argilas esmectíticas cálcicas em argilas esmectíticas sódicas por meio de processos de troca catiônica por sódio, adicionando-se carbonato de sódio (SILVA, 2005). A FIGURA 3.8 mostra as principais etapas de síntese de argilas organofílicas pelo processo de troca de cátions.

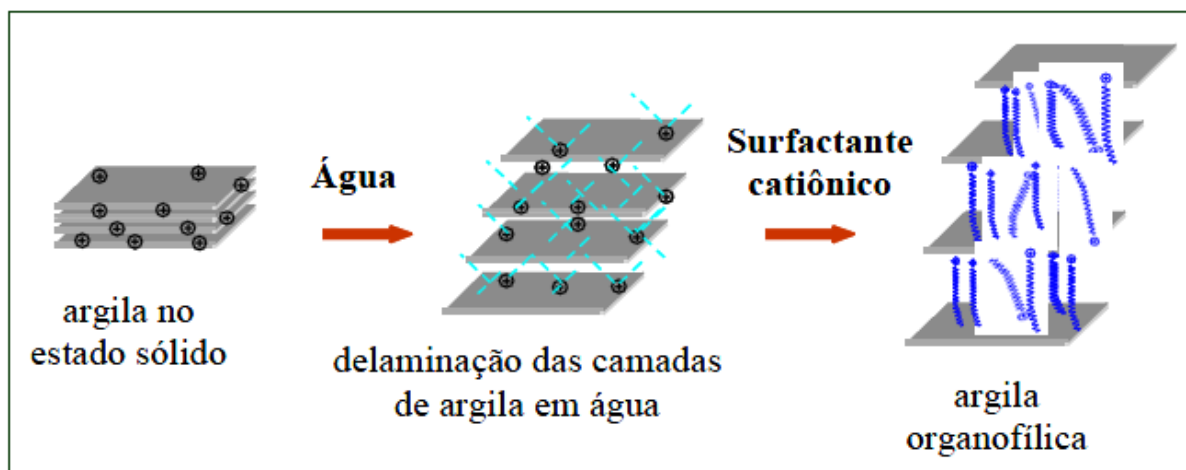


FIGURA 3.8 – PROCESSO DE TROCA DE CÁTIONS EM ARGILA  
 FONTE: RODRIGUES (2009)

A estrutura interlamelar obtida após a modificação depende da capacidade de troca catiônica do argilomineral e do íon surfactante. De acordo com Alexandre *et al.* (2000) e LeBaron *et al.* (1999), os íons de alquilamônio podem ter orientação paralela à superfície das camadas de argila formando monocamada ou bicamada, ou, dependendo da densidade de empacotamento, os íons podem ficar em posições pseudo-tricamada ou ainda, inclinados com estrutura parafínica. Os quatro tipos de estrutura podem ser observados na FIGURA 3.9.

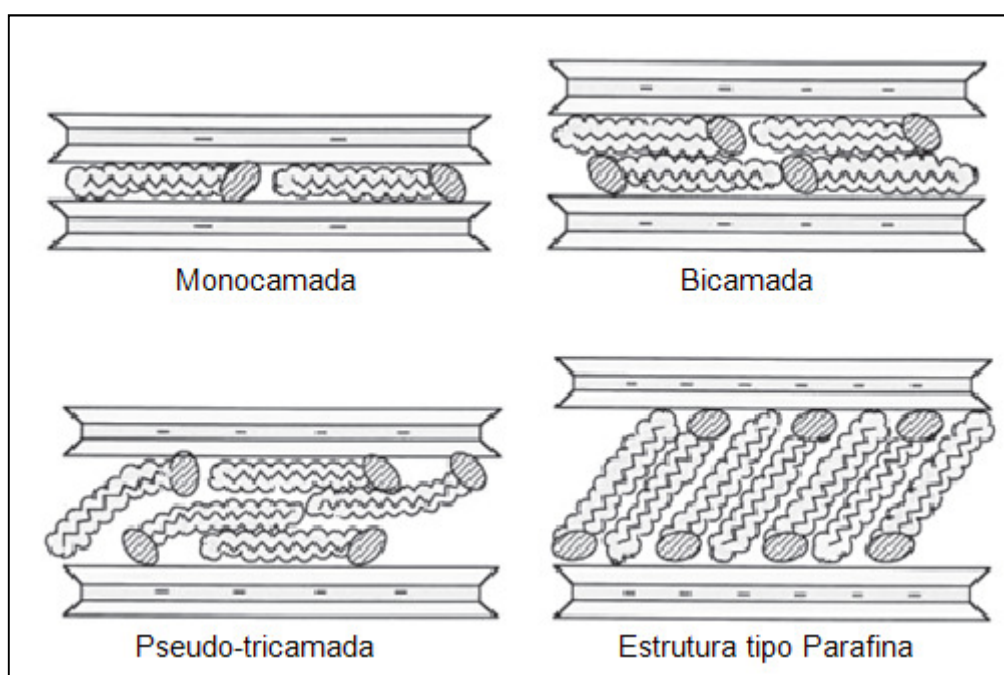


FIGURA 3.9 – ORIENTAÇÃO DE ÍONS ALQUILAMÔNIO ENTRE GALERIAS DA ARGILA  
 FONTE: PAIVA *et al.* (2008)

No entanto, estudos mais realísticos apontam para um estado interlamelar tipo “líquido” que seria influenciado pelo comprimento da cadeia carbônica do surfactante, densidade de troca catiônica e temperatura. Quando a cadeia carbônica é curta e a densidade interlamelar é baixa, as cadeias adotam um comportamento mais desordenado, assemelhando-se a um líquido, enquanto em sistemas compostos por cadeias mais longas, a conformação é mais ordenada, assemelhando-se a um líquido cristalino. O sistema proposto por Vaia *et al.* (1994) citado por Ray *et al.* (2003) é apresentado na Figura 3.10.

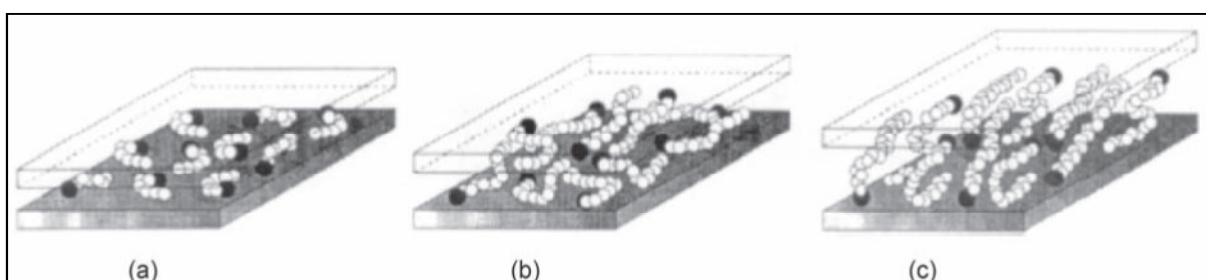


FIGURA 3.10 - MODELOS DE AGREGAÇÃO DE CADEIAS ALQUILA:  
a) CADEIAS CURTAS ISOLADAS, MONOCAMADA LATERAL; b) CADEIAS DE COMPRIMENTO INTERMEDIÁRIO, DESORDEM NO PLANO E INTERLIGAÇÃO PARA FORMAR ESTRUTURAS QUASE BICAMADAS; c) CADEIAS COMPRIDAS: ORDEM DAS CAMADAS INTERMEDIÁRIAS AUMENTA LEVANDO À FORMAÇÃO DE UM MEIO TIPO LÍQUIDO CRISTALINO  
FONTE: RAY *et al.* (2003)

A efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio entre as camadas dos argilominerais pode ser observada através da comparação da medida dos espaçamentos basais  $d_{001}$  da argila não modificada com a argila modificada quimicamente. A bentonita sódica possui distâncias interplanares que situam-se entre 12 e 16 Å, dependendo da umidade da argila (MENEZEZ *et al.*, 2008). A modificação química promove um aumento que atinge valores superiores a 20 Å, sendo este dependente do comprimento da cadeia carbônica do surfactante e de sua inclinação em relação à superfície do argilomineral. A TABELA 3.7 fornece a distancia interplanar ( $d_{001}$ ) obtida em experimentos de organofilização cujo surfactante utilizado foi o brometo de cetil trimetil amônio.

TABELA 3.7 – ESPAÇAMENTO BASAL OBTIDO APÓS ORGANOFILIZAÇÃO POR CTAB.

Argila	CTC (meq/100g)	CTMA:CTC	$d_{001}$ BN (Å)	$d_{001}$ BM(Å)	Autor
Bentonita (PB)	85	1:1	12,5	20,4	Araújo <i>et al.</i> , 2006
Verde-Lodo (PB)	100	1:1	15,16	22,65	Cabral <i>et al.</i> , 2009
Bentonita ASCM	-	-	13	18	Leite <i>et al.</i> , 2006
Montmorilonita (PB)	90	1:1	12,5	20,4	Barbosa <i>et al.</i> , 2006

As bentonitas organofílicas tem-se mostrado útil em várias áreas tecnológicas. Dentre as diversas aplicações, pode-se citar: adsorção e retenção de resíduos industriais perigosos e contaminantes sólidos, remoção de vários contaminantes orgânicos no tratamento de águas contaminadas, tratamento de efluentes industriais, em tanques de óleo ou gasolina, como componente tixotrópico em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo, no refino de petróleo, em revestimento de aterros, entre outros.



### 3.3.3 Modelos de Adsorção

A adsorção é um processo de interação de uma espécie denominada adsorbato com outra contendo sítios adsorventes. Essa interação pode ser descrita por meio de modelos de equilíbrio e cinéticos.

#### 3.3.3.1 Isotermas de Adsorção

Os modelos de equilíbrio, denominados isotermas de adsorção, são equações matemáticas que descrevem a relação entre a quantidade da espécie química adsorvida pela fase sólida e a quantidade remanescente na solução aquosa, quando se alcança o equilíbrio a temperatura constante (LIMOUSIN *et al.*, 2007; MELGAR, 2009).

Giles *et al.* (1960) dividiram as isotermas de adsorção em quatro classes principais, de acordo com sua inclinação inicial e na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”), e estão apresentadas na Figura 3.11.

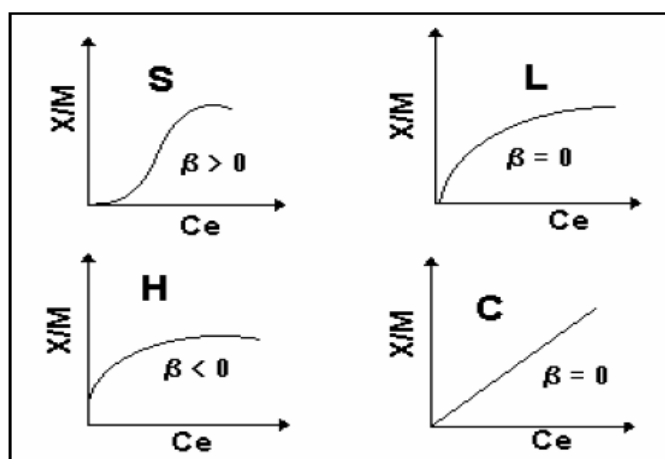


FIGURA 3.11 – CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO  
FONTE: FALONE E VIEIRA (2004)

As isotermas do tipo “S” têm inclinação linear e convexa em relação à abscissa. A adsorção torna-se maior quando a concentração do soluto na fase líquida aumenta. Isso indica que ocorre adsorção cooperativa, a qual existe quando há interação intermolecular do adsorbato (FALONE E VIEIRA, 2004; SILVA, 2006).

As isothermas do tipo “L” possuem inclinação não-linear e côncava em relação à abscissa. Nesse caso, reflete uma relativa alta afinidade entre o adsorbato e o adsorvente e uma diminuição da disponibilidade dos sítios adsorventes quando a concentração da solução aumenta (BAGGIO, 2007; LIMOUSIN *et al.*, 2007).

A isoterma do tipo “H” é um caso particular da forma “L” em que a inclinação inicial é muito alta ocasionada pela alta afinidade do soluto pelo adsorvente (SILVA, 2006; LIMOUSIN *et al.*, 2007).

A isoterma do tipo “C” corresponde a uma partição constante do soluto entra a solução e o adsorvente, dando a curva um aspecto linear. Sugere uma afinidade constante das moléculas do adsorbato para com o adsorvente (BAGGIO, 2007).

Equações matemáticas foram desenvolvidas com o objetivo de se avaliar os dados experimentais. Entre esses modelos, pode-se citar o de Langmuir, Freundlich e Linear.

A isoterma de Langmuir considera que as moléculas são adsorvidas em sítios definidos e distribuídos homogeneamente pela superfície, e a adsorção é máxima quando uma monocamada recobre totalmente a superfície do adsorvente, sendo que cada sítio possui a mesma energia de adsorção e pode receber apenas uma espécie a ser adsorvida (MELGAR, 2009; MORAIS, 2007). A isoterma de Langmuir é expressa pela Equação 9.

$$q = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (9)$$

Em que  $q$  é a massa de soluto adsorvida por massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de adsorbato em equilíbrio com o adsorvente na fase aquosa ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção em monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $b$  é a constante de Langmuir relativa ao equilíbrio de adsorção, correspondendo à afinidade entre o adsorvente e o adsorbato ( $\text{L g}^{-1}$ ).

A isoterma de Freundlich assume adsorção em multicamada e considera que o adsorvente possui sítios com diferentes potenciais de adsorção e superfície heterogênea (SILVA, 2006; MELGAR, 2009). Este modelo fornece uma relação quantitativa, na qual a adsorção aumenta com o aumento da concentração de

equilíbrio, sendo restrita a um intervalo de concentrações. O modelo de Freundlich é expresso pela Equação 10.

$$q = KC_e^{1/n} \quad (10)$$

Na qual  $q$  é a massa de soluto adsorvida por massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de adsorbato em equilíbrio com o adsorvente na fase aquosa ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K$ , Coeficiente de Sorção, e  $n$  são constantes empíricas relacionadas a capacidade de adsorção  $[(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}]$  e a intensidade de adsorção, respectivamente. Quando  $1/n$  for igual a 1, a isoterma torna-se linear, sendo do tipo L quando  $1/n$  é menor do que 1 e do tipo S quando  $1/n$  é maior do que 1 (SILVA, 2006).

A isoterma Linear é considerada o mais simples modelo de adsorção. Esta isoterma considera que a quantidade de soluto adsorvida é direta e linearmente proporcional à concentração do soluto na solução, equivalente a uma partição do soluto entre a superfície e a fase líquida (SILVA, 2006). A expressão matemática é apresentada na Equação 11.

$$q = K_d C_e \quad (11)$$

Em que  $q$  é a massa de soluto adsorvida por massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de adsorbato em equilíbrio com o adsorvente na fase aquosa ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $K_d$ , o coeficiente de distribuição ou partição do adsorbato entre o adsorvente e a fase aquosa ( $\text{L g}^{-1}$ ).

A adsorção de compostos orgânicos a argilas organofílicas é um processo mediado principalmente pela característica da cadeia orgânica do sal quaternário de amônio ligado à esmectita. Bartelt-Hunt *et al.* (2003) determinaram as isotermas de adsorção para o TCE em argilas organofilizadas por hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) e benziltrimetilamônio (BTEA). Os dados obtidos em laboratório, por meio de experimentos por agitação, demonstraram que na presença de bentonita-BTEA, o mecanismo é descrito pela isoterma de Langmuir, enquanto que em contato com

bentonita-HDTMA, o processo torna-se linear. De acordo com os autores, essa diferença é decorrente da interação adsorbato-adsorvente. Enquanto na argila modificada com HDTMA, ocorre partição, ou seja, o TCE migra de um meio hidrofílico para hidrofóbico, na bentonita-BTEA, predomina o mecanismo adsortivo.

Resultados semelhantes foram obtidos por Vance e Zhao (1998). Ao estudar o processo de adsorção de TCE em argila modificada com HDTMA e DDDMA (didodecildimetil amônio) observaram um perfil linear. Segundo os autores, ocasionada pela partição do TCE entre o meio hidrofílico e hidrofóbico gerado pela presença de argila modificada com cátions quaternários de cadeia longa.

### 3.3.3.2 Cinética de Adsorção

Os modelos de equilíbrio são utilizados para se estudar a afinidade entre o adsorbato e o adsorvente, assim como a capacidade de sorção do mesmo, os modelos cinéticos permitem avaliar a taxa de sorção ao longo do tempo. Vários são os modelos utilizados para se expressar a cinética de sorção, dentre eles, a equação de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem (MILFONT *et al.*, 2007; HIGARASHI *et al.*, 2008). De acordo com Silva (2006), estes modelos assumem que a adsorção é uma pseudo-reação química e que a velocidade de adsorção pode ser determinada pelas equações de velocidade de reação de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. Matematicamente, são descritas pelas Equações 12 e 13.

$$\frac{dS_t}{dt} = k_1(S_e - S_t) \quad (12)$$

$$\frac{dS_t}{dt} = k_2(S_e - S_t)^2 \quad (13)$$

Na forma integrada, tem-se:

$$\log(S_e - S_t) = \log S_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (14)$$

$$\frac{1}{S_e - S_t} = \frac{1}{S_e} + k_2 t \quad (15)$$

Em que  $S_e$  é a capacidade de sorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $S_t$  é a concentração adsorvida no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo,  $k_1$  e  $k_2$  as constantes de sorção de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, respectivamente.

Segundo Higarashi (2008), estudos que determinam a cinética de sorção e, conseqüentemente, a taxa na qual o contaminante é removido do efluente, são de importância vital para se projetar apropriadamente plantas de tratamento por adsorção.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes

A TABELA 4.1 apresenta os reagentes e materiais utilizados no desenvolvimento desta pesquisa.

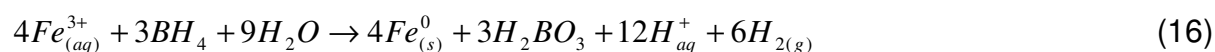
TABELA 4.1 – REAGENTES E MATERIAIS UTILIZADOS NOS ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO E ADSORÇÃO

Reagente	Marca
Borohidreto de sódio 95%	Vetec
Cloreto de ferro 97%	Vetec
Etanol 95%	Vetec
Ácido Sulfúrico	Vetec
Ácido Nítrico 65%	Quimex
Brometo de cetil trimetil amônio	Sigma-Aldrich
Bentonita	Brasil Minérios
Carbonato de sódio	Vetec
Sulfato de Magnésio	Vetec
Nitrato de Potássio	Vetec
Carbonato de Cálcio	Vetec
membrana 0,45 µm	Sigma

A parte experimental foi desenvolvida no Laboratório de Engenharia Ambiental Professor Francisco Borsari Netto – Labeam, UFPR, enquanto as análises de cloreto, ferro dissolvido, TCE, cis-DCE, trans-DCE, acetileno, etileno e etano foram efetuadas no Laboratório de Química de Superfícies da UFSC.

### 4.2 Síntese de nanopartículas de Ferro Zero

A preparação do  $Fe^0$  seguiu o método do borohidreto de sódio descrito por Sun et al. (2007). As nanopartículas foram obtidas pela mistura de iguais volumes de  $NaBH_4$  0,94 M e  $FeCl_3$  0,18 M, de acordo com a reação:



A solução de borohidreto de sódio foi lentamente adicionada ao cloreto de ferro, sendo a mistura agitada por trinta minutos após o término da titulação (FIGURA 4.1). Em seguida, o precipitado foi filtrado a vácuo com filtro 0,45  $\mu\text{m}$ . As partículas obtidas foram, então, lavadas diversas vezes com água deionizada e etanol e armazenadas em solução de etanol 5%.



FIGURA 4.1 – APARATO EXPERIMENTAL PARA SÍNTESE DE NANOPARTICULAS DE FZ

### 4.3 Adsorção de Surfactante na superfície das nanopartículas de Fe<sup>0</sup>

A adsorção de surfactante a superfície do Ferro Zero foi efetuada de acordo com a metodologia descrita por Loraine (2001), Cho e Park (2006). Dois gramas de FZ foram adicionados a uma solução com concentração de 692 mg L<sup>-1</sup> do surfactante brometo de cetil trimetil amônio (CTAB). A mistura foi agitada por 24 horas a 25 rpm e 20°C (FIGURA 4.2). Após esse período, o produto gerado foi centrifugado a 1400 rpm por 20 minutos. O FZ modificado foi seco e armazenado a -18°C para posterior utilização nos experimentos de degradação.



FIGURA 4.2 – SORÇÃO DE CTAB A SUPERFÍCIE DO FZ

### 4.4 Modificação de bentonita

A argila hidrofobicamente modificada foi obtida de acordo com a metodologia descrita por Lee *et al.* (2002) e Cho *et al.* (2005). Vinte gramas de bentonita (CTC = 63,9 cmol/kg) foram umedecidas com 100 mL de água destilada e então, misturada com 200 mL de solução de surfactante brometo de cetil trimetil amônio (CTAB, FIGURA 4.3) de modo a fornecer uma concentração na superfície da argila de 100% da capacidade de troca catiônica.

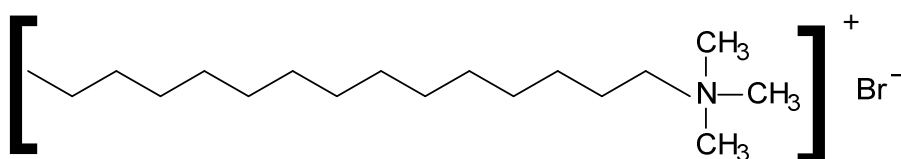


FIGURA 4.3 – ESTRUTURA QUÍMICA DO CTAB



A mistura foi agitada por 24 horas a temperatura ambiente e, então centrifugada a 1550 rpm por 10 min. Em seguida, foi lavada três vezes com água destilada, seca a 80 °C e mecanicamente moída para posterior uso nos experimentos de adsorção (FIGURA 4.4).



FIGURA 4.4 – PROCEDIMENTO PARA PREPARAÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA

## 4.5 Experimentos por Agitação

Os experimentos por agitação em béquer visavam estimar as taxas de degradação e o coeficiente de partição para posterior comparação com os valores obtidos nos ensaios em coluna. Além disso, tinha-se como objetivo comparar a eficiência de degradação entre os sistemas compostos por FZ e FZM.

### 4.5.1 Ferro Zero/Ferro Zero Modificado

Para a determinação da taxa de degradação de TCE na presença de FZ e FZM, foram realizados experimentos em que se acompanhou a variação da concentração do contaminante e dos produtos formados ao longo do tempo.

Primeiramente, preparou-se uma solução 30 mg L<sup>-1</sup> de TCE em água sintética com pH neutro. Esta, continha 43 mg L<sup>-1</sup> de NaHCO<sub>3</sub>, 9 mg L<sup>-1</sup> de MgSO<sub>4</sub>, 1 mg L<sup>-1</sup> de KNO<sub>3</sub> e 12 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub> de modo a apresentar as características físico-químicas de água subterrânea (BURT *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2002). Em seguida, transferiu-se 30 mL desta solução para erlenmeyers de 50 mL que continham 1 g de FZ ou FZM, correspondendo a uma concentração de nanopartículas de 33 g L<sup>-1</sup>. Os frascos foram fechados com parafilme para evitar perdas por volatilização e em seguida, iniciou-se o processo de agitação, mantida a 25 rpm para todos os experimentos (FIGURA 4.5). A cada intervalo de tempo especificado, 15, 30, 45, 60, 105, 120, 180 e 360 minutos, retirava-se a amostra correspondente, removia-se o parafilme, determinava-se o pH e filtrava-se a amostra em membrana 0,45 µm. Para determinação da concentração de TCE, *cis*-DCE, *trans*-DCE, etileno, etano, cloreto e ferro dissolvido, alíquotas eram separadas e devidamente acondicionadas. Os experimentos foram realizados em duplicata, sendo os resultados gráficos apresentados com o valor médio para cada ponto cinético associado ao respectivo erro de cada medida. Perdas por volatilização foram quantificadas através da realização de uma série contendo apenas a solução de TCE.

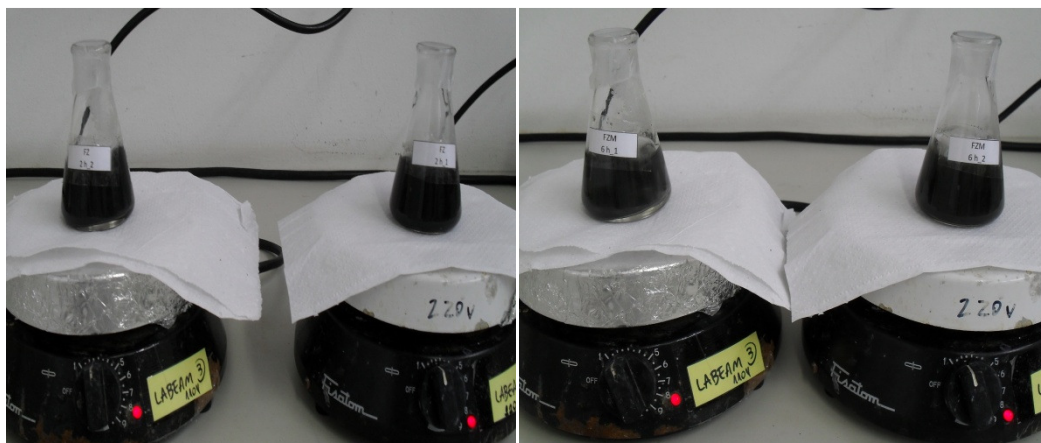


FIGURA 4.5 – ENSAIO POR AGITAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

A cinética obtida, o ajuste de degradação de pseudo primeira ordem foi realizado por meio da Equação 7 em sua forma linear:

$$\ln C = \ln C_i - kt \quad (17)$$

Na qual,  $C$  é a concentração em  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $C_i$  é a concentração inicial na fase aquosa ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo em horas e  $k$  é a taxa de degradação de pseudo primeira ordem em  $\text{h}^{-1}$ . Considerando que a sorção do composto é instantânea em relação à degradação, a concentração na fase sólida esta relacionada com a concentração na fase líquida pela expressão (BURT *et al.*, 2005):

$$\frac{S}{C_0} = [1 - (\frac{C_i}{C_0})] \cdot \frac{V}{M} \quad (18)$$

Nesta expressão,  $S$  é a concentração na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C$ , a concentração na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$ , o volume da solução (mL) e  $M$ , a massa de partículas (g). Com isso, o coeficiente de distribuição,  $K_d$ , pode ser obtido pela relação:

$$K_d = \frac{S/C_0}{C_i/C_0} \quad (19)$$

Além disso, calculou-se, também, o tempo de meia vida de acordo com a equação 20.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (20)$$

Por fim, os valores do coeficiente de distribuição e da taxa de decaimento serão comparados aos obtidos nos experimentos em coluna para cada meio adsorativo/redutivo especificado.

#### 4.5.2 Bentonita Modificada

As séries realizadas com Bentonita Modificada (BM) têm por objetivo determinar a taxa de adsorção e a isoterma de adsorção que descrevem a interação do TCE com esse meio adsorativo.

Para isso, realizaram-se dois experimentos. O primeiro consistiu na obtenção da cinética de adsorção, em que se determinou a concentração de TCE ao longo do tempo. Em erlenmeyers de 50 mL que continham 100 mg de BM, transferiu-se 30 mL de solução TCE 30 mg L<sup>-1</sup> que apresentava as mesmas características descritas no *item 4.5.1*. Em seguida, fechou-se os frascos com parafilme de modo a evitar perdas por volatilização. O processo de agitação prosseguiu a 25 rpm por 15, 30, 45, 60, 105, 120, 180 e 360 minutos (FIGURA 4.6). Após cada intervalo de tempo, retirou-se um frasco, mediu-se o pH e, em seguida, filtrou-se a amostra em membrana 45 µm. Alíquotas para determinação de TCE e cloreto eram separadas e congeladas. Os ensaios foram realizados em duplicata, sendo os resultados apresentados com o valor médio para cada ponto cinético.

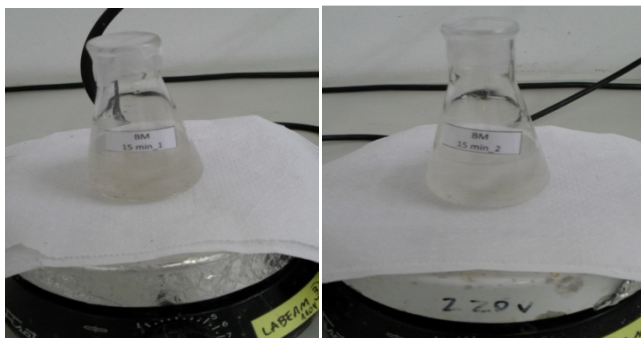


FIGURA 4.6 – ENSAIO POR AGITAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A determinação da concentração na fase sólida foi realizada por meio da subtração entre a concentração inicial e a concentração no tempo  $t$  de acordo com a Equação 21.

$$S(t) = [C_0 - C(t)] \frac{V}{M} \quad (21)$$

Na qual  $S(t)$  é a concentração em mg/g na fase sólida no tempo  $t$ ,  $C(t)$  é a concentração de TCE na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ) no tempo  $t$ ,  $C_0$  é a concentração inicial ( $\text{mg/L}$ ),  $V$  é o volume em mL e  $M$ , é a massa de material adsorvivo em g.

Conhecendo-se os valores de concentração na fase sólida e líquida, a cinética de adsorção foi ajustada aos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem (Equações 14 e 15).

Essas equações foram traçadas de modo a obter-se um perfil linear em que a taxa de adsorção e a capacidade de adsorção foram obtidas por meio do coeficiente angular e linear, respectivamente, como descrito na TABELA 4.2.

TABELA 4.2- LINEARIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE PSEUDO PRIMEIRA E SEGUNDA ORDEM

$y = ax + b$				
	$y$	$a$	$x$	$b$
1ª Ordem	$\log(S_e - S_t)$	$-\frac{k_1}{2,303}$	$t$	$\log S_e$
2ª Ordem	$\frac{t}{S_t}$	$\frac{1}{S_e}$	$t$	$\frac{1}{S_e^2 k_2}$

A capacidade de adsorção no equilíbrio foi obtida por meio da Equação 22.

$$S_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{M} \quad (22)$$

Na qual  $S_e$  é a concentração no equilíbrio na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_0$ , a concentração inicial,  $C_e$ , a concentração no equilíbrio na fase aquosa ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$ , o volume (L) e  $M$ , massa de material adsorvente (g). A concentração no equilíbrio na

fase aquosa ( $C_e$ ) foi estimada graficamente, considerando-se que o equilíbrio foi atingido quando não ocorreu mais variação na concentração de TCE na fase aquosa.

Na segunda série de experimentos para a construção das isotermas de adsorção, avaliou-se a concentração remanescente na fase líquida para diversas concentrações iniciais de TCE após a agitação por um período de tempo fixo. Em erlenmeyers de 50 mL que continham 100 mg de BM foram adicionadas soluções de TCE com concentrações iniciais de 5, 10, 20 e 30 mg L<sup>-1</sup>. A mistura foi agitada por 4 horas (FIGURA 4.7). Em seguida, media-se o pH e a amostra filtrada em membrana 45  $\mu$ m. Alíquotas para a quantificação de TCE e cloreto foram separadas e congeladas para posterior quantificação. Estes ensaios foram realizados uma única vez, por isso, a incerteza associada à medida foi estimada apenas em relação aos equipamentos laboratoriais.



FIGURA 4.7 – ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DA ISOTERMA DE SORÇÃO DE TCE EM BM

A concentração na fase sólida foi determinada pela Equação 20. Então, linearizou-se as isotermas de Langmuir e Freundlich para que os parâmetros pudessem ser estimados pelo coeficiente linear e angular da reta, de acordo com a TABELA 4.3.

TABELA 4.3 – LINEARIZAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

$y = ax + b$				
	$y$	$a$	$x$	$b$
Langmuir	$C_e / q$	$b / q_m$	$C_e$	$1 / q_m$
Freundlich	$\log q$	$1 / n$	$\log C_e$	$\log K$
Linear	$q$	$K_d$	$C_e$	

#### 4.5.3 Série Mista

A eficiência na remoção e degradação do organoclorado do meio aquoso foi também avaliada por meio de um experimento em que se utilizou os dois sistemas combinados. Realizou-se uma série composta por FZM e BM. As condições experimentais são as mesmas apresentadas nas duas seções anteriores. Trinta mililitros de uma solução de TCE 30 mg L<sup>-1</sup> foram transferidos para um erlenmeyer que continha 1 g de FZM e 100 mg de BM (FIGURA 4.8). Este permaneceu em agitação por um tempo determinado. Após este período, o frasco era retirado, media-se o pH, a amostra era filtrada e alíquotas para quantificação de TCE, *cis*-DCE, *trans*-DCE, etileno, etano, cloreto e ferro dissolvido eram separadas e devidamente acondicionadas para posterior quantificação.

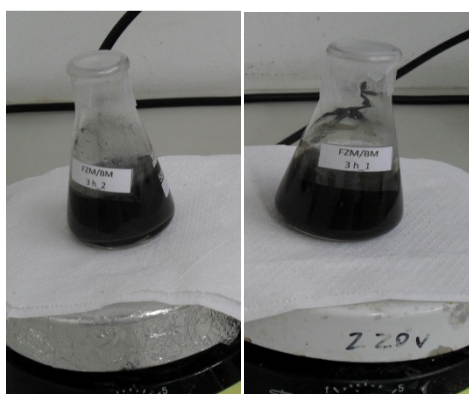


FIGURA 4.8 – ENSAIO LABORATORIAL PARA DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO

#### 4.5.4 Sorção de TCE na presença de Percloroetileno

Neste experimento, tinha-se por objetivo avaliar a adsorção do TCE quando a solução contém outro contaminante, de modo a simular condições próximas as encontradas no ambiente. Para isso, uma série contendo PCE e TCE nas concentrações iniciais de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg L<sup>-1</sup> foi efetuada na presença de 100 mg de BM, nas mesmas condições experimentais descritas na seção 4.5.2. Aos resultados obtidos, ajustaram-se isothermas de adsorção de acordo com a TABELA 4.3.

Para comparação, uma série contendo somente PCE nas mesmas concentrações citadas também foi realizada.



## 4.6 Experimentos em Coluna

Os experimentos em leito fixo foram realizados de modo a obterem-se as taxas de degradação para comparação com os valores determinados nos ensaios por agitação.

### 4.6.1 Ferro Zero/Ferro Zero Modificado

O experimento consistiu na preparação de colunas com diferentes proporções de FZ ou FZM misturado com areia. Desse modo, foi possível obter a taxa de degradação para cada coluna, sendo a mais eficiente a que apresentar o maior valor. O sistema composto por FZ foi realizado nas proporções de 5%, 10%, 15%, e 20%, enquanto os que possuíam FZM com 5% e 20%.

Para a montagem do experimento, utilizou-se uma coluna de vidro com 30 cm de comprimento e 1,3 cm de diâmetro. A coluna foi fixada verticalmente a um suporte e o material, composto por FZ ou FZM e areia misturadas homogeneamente nas proporções descritas acima, foi cuidadosamente inserido em seu interior (FIGURA 4.9). Em todas as proporções, utilizou-se uma massa total de 10 g, e a areia utilizada era previamente lavada, seca, peneirada e permanecia na mufla a 550°C por quatro horas.



FIGURA 4.9 – COLUNA UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO

Após a montagem da coluna, esta foi saturada com água e em seguida, iniciava-se a percolação da solução de TCE 30 mg L<sup>-1</sup> preparada em água sintética (pH 7). A cada intervalo de tempo, o efluente era retirado, media-se o volume gerado, o pH, e alíquotas para a quantificação de TCE, *cis*-DCE, *trans*-DCE, etileno, etano, cloreto e ferro dissolvido eram separadas e devidamente acondicionadas. Os experimentos foram realizados em duplicata. No entanto, como cada coluna apresentou velocidade de percolação distinta, os erros associados a cada parâmetro foram estimados a partir das incertezas na obtenção dos resultados laboratoriais.

A taxa de degradação foi determinada traçando-se  $\ln C$  em função de  $t$ , de acordo com a Equação 17.

## 4.7 Procedimentos Analíticos

### 4.7.1 pH

As medidas de pH foram feitas em pHmetro QX 1500 PLUS, utilizando-se eletrodo combinado, cujo eletrólito de referência foi o cloreto de potássio (KCl). Antes das medidas, realizava-se a calibração do mesmo, utilizando-se para isso soluções-tampão comerciais com pH 4 e 7.

### 4.7.2 PCE, TCE, *cis*-DCE, *trans*-DCE, acetileno, etileno e etano.

Os compostos organoclorados, assim como acetileno, etileno e etano foram analisados e quantificados por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) em equipamento modelo LC 10A Shimadzu equipado com detector UV. A coluna utilizada foi do tipo fase reversa C18 ODS 4,6 x 150 (mm).

Segui-se a metodologia descrita por Li et al (2006). As leituras foram realizadas em comprimento de onda de 195 nm. A fase móvel foi programada para ser executada em água e acetonitrila a uma proporção de 30:70 sem gradiente e a uma taxa de 2 mL min<sup>-1</sup>. O TCE apresentou tempo de retenção de 2,1 minutos, o PCE de 3,1 min.

#### 4.7.3 Ferro

O ferro foi quantificado por meio de absorção atômica utilizando espectrofotômetro de absorção atômica modelo Hitach equipado com queimador ar-acetileno e lâmpada de catodo oco de Ferro, de acordo com as seguintes condições de análise:

- Comprimento de onda 248 nm;
- Intensidade da Lâmpada 9 mA;
- Fluxo de aspiração 2,5 mL min<sup>-1</sup>;

Cada leitura foi realizada em cerca de 3 segundos e as concentrações determinadas por meio de uma curva de calibração obtida com solução padrão de ferro.

#### 4.7.4 Cloreto

O cloreto foi determinado por meio de cromatografia iônica em equipamento DIONEX, modelo DX-120. Opera com um detector de condutividade iônica. Utilizou-se coluna AS4A-SC. O limite de detecção do equipamento é de 1 µg L<sup>-1</sup>.

Seguiu-se o método Cromatografia Iônica com Supressão Química de Condutividade do Eluente (4110 B) descrito no Standard Methods for Water and Wastewater Examination (1998 - APHA). Esta técnica utiliza fase móvel composta por carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,191 g L<sup>-1</sup>) e bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>, 0,143 g L<sup>-1</sup>) a uma taxa de 2 mL/min. O cloreto apresentou tempo de retenção aproximado de 1,7 minutos.

A quantificação de cloreto das amostras foi feita por meio de curva analítica construída com padrão DA (Vetec).

### 4.8 Caracterização das nanopartículas de FZ/FZM e BN/BM

Verificaram-se as alterações superficiais ocasionadas pelo surfactante por meio de determinação da área superficial específica e de imagem obtida por microscopia eletrônica.

#### **4.8.1 Micrografia dos sólidos**

Alterações na estrutura superficial dos materiais utilizados nos experimentos de sorção/degradação foram avaliadas por meio de microscopia eletrônica de varredura. Esta análise foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CEM).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas com as partículas secas em fita de cobre com fino revestimento de ouro, usando microscópio eletrônico Jeol JSM 6360LV.

#### **4.8.2 Área Superficial Específica**

A área superficial específica do FZ, FZM, BN e BM foram determinadas utilizando o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) com a técnica de multipontos em equipamento Quantachrome N2200 usando como molécula sonda o nitrogênio ( $N_2$ ).

Esta análise foi realizada pelo Laboratório de Química Ambiental (LAQAM) da Universidade Regional Integrada (URI).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, apresentam-se os resultados obtidos nos experimentos adsorptivos e de degradação redutiva. Primeiramente serão abordados os resultados obtidos nos experimentos por agitação e em seguida os resultados dos ensaios em coluna.

### 5.1 Caracterização das nanopartículas de FZ, FZM e BN, BM

A análise da área superficial específica forneceu os seguintes valores:

- 33,90 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para a Bentonita Natural;
- 9,76 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para a Bentonita Modificada;
- 81,17 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para o Ferro Zero;
- 117,00 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para o Ferro Zero Modificado;

Para o FZ, os valores foram superiores aos citados na literatura. Song e Carraway (2008) obtiveram uma área superficial de 27,9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para nanopartículas de FZ sintetizadas por redução de borohidreto de sódio. Essa diferença pode ter sido ocasionada pela velocidade de agitação da solução ou mesmo pelo pH. Souza (2007), por exemplo, observou que o diâmetro das partículas sintetizadas por esta metodologia foi dependente do pH e da temperatura da solução de cloreto férrico, sendo que as nanométricas são obtidas em pH 4. Não se encontrou referências quanto à área superficial de nanopartículas modificadas com surfactante. No entanto, supõe-se que o aumento observado em relação ao FZ natural seja decorrente do aumento das galerias da superfície gerado pela adsorção do CTAB, o que diminuiu o tamanho das partículas.

A área específica de argilas modificadas por sais quaternários de amônio foi pouco relatada na literatura. Em um estudo que avaliou a distância interplanar de bentonita organofilizada com diversos surfactantes, Lee *et al.* (2004) citou também a área específica. Para a bentonita natural, obteve-se 30 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 10 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para a argila organofilizada com CTAB. Estes valores estão próximos aos determinados para a argila utilizada neste trabalho. De acordo com Wibulswas (2004), a redução

na área superficial da argila modificada ocorre devido à intercalação do sal quaternário de cadeia carbônica longa, o que bloqueia os microporos da superfície da argila. Isso causa uma inacessibilidade da superfície interna ao gás nitrogênio, utilizado no ensaio para se estimar a área superficial específica.

A morfologia das partículas dos materiais utilizados nesta pesquisa foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As micrografias da bentonita natural e modificada são apresentadas na FIGURA 5.1. Observou-se que a dimensão das partículas cuja estrutura foi alterada pela inclusão do CTAB foi superior a dos grãos naturais, o que corrobora com o menor valor de área superficial específica obtido para a BM. Além disso, nota-se que a argila natural possui agregados e regiões compactas, enquanto a argila organofílica apresentou morfologia moderadamente não agregada com aspectos de cachos e cantos dobrados. Resultado semelhante foi obtido por Lee e Kim (2002) em esmectita cujo surfactante utilizado para intercalação foi o brometo de hexadecil trimetil amônio.

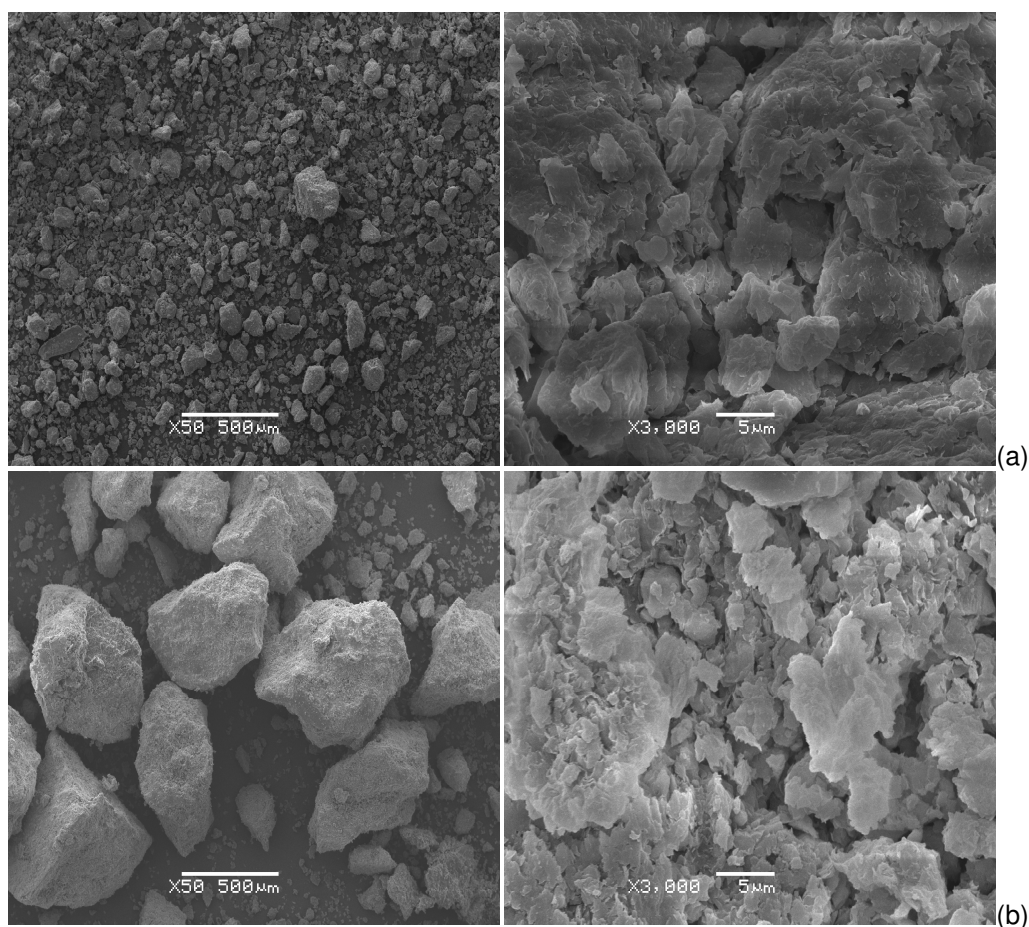


FIGURA 5.1 – MICROGRAFIAS DE BENTONITA (a) E BENTONITA MODIFICADA (b)

A imagem obtida por MEV para o FZ e o FZM é apresentada na FIGURA 5.2. Observou-se que o pó nanoparticulado de ferro zero natural é composto por aglomerados de partículas na forma de fibras e volumétricos com formas diversas. Esse resultado é semelhante ao obtido por Matos (2010). Após a inclusão de brometo de cetil trimetil amônio, a micrografia demonstrou uma menor aglomeração das nanopartículas, formando grãos com dimensões menores em relação ao FZ natural. Além disso, foi possível verificar um aumento na dimensão das fibras, provavelmente ocasionada pela adsorção do CTAB à superfície destes tubos.

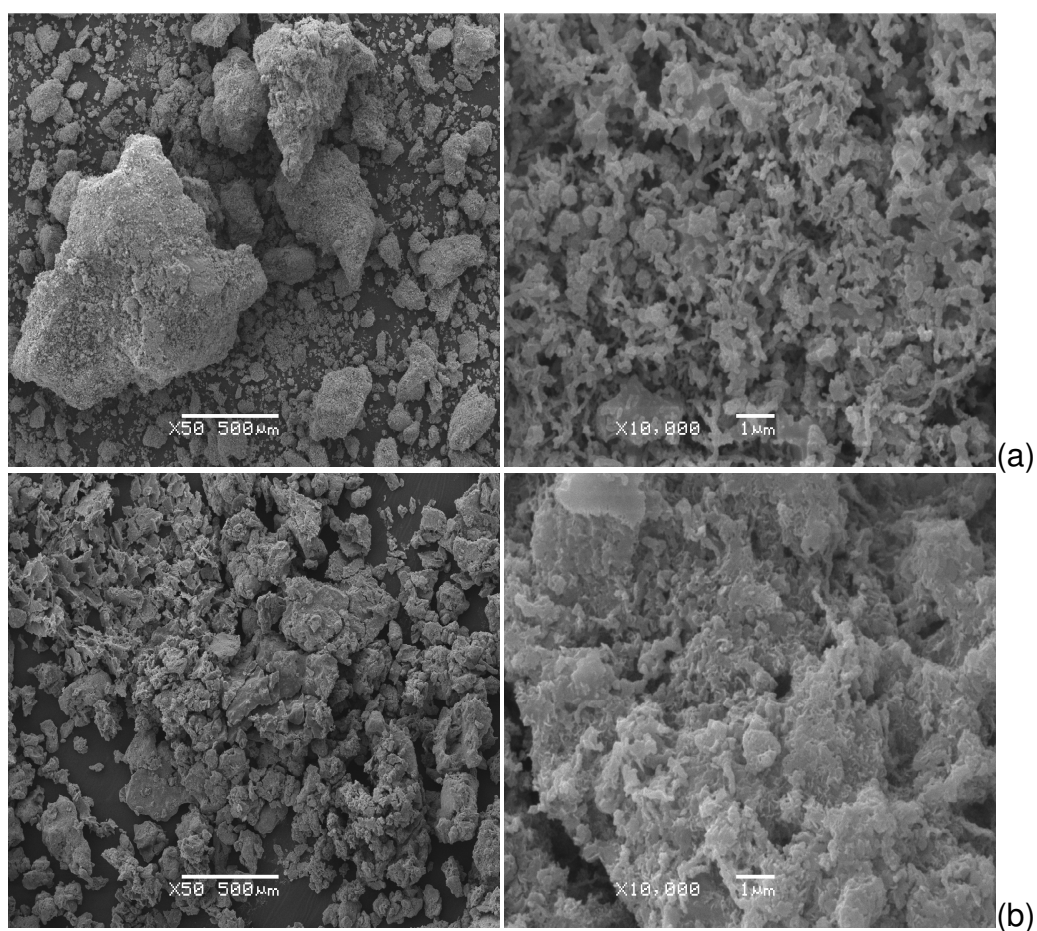


FIGURA 5.2 – MICROGRAFIAS DE FERRO ZERO (a) E FERRO ZERO MODIFICADO (b)

## 5.2 Ensaios por agitação

### 5.2.1 Ferro Zero

Este ensaio teve como objetivo avaliar a taxa de degradação de TCE na presença de FZ. Os resultados são apresentados na FIGURA 5.3.

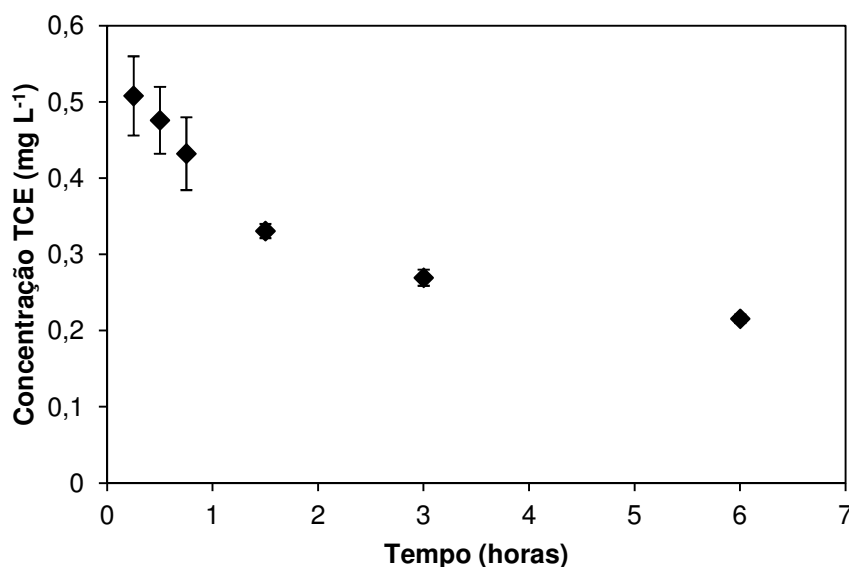


FIGURA 5.3 – CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE TCE POR nanoFZ

O perfil obtido foi claramente de decaimento exponencial. Observou-se, também, que a concentração inicial caiu rapidamente a níveis inferiores a 1 mg L<sup>-1</sup>, provavelmente ocasionada pela migração do contaminante da solução para a superfície do Ferro Zero, que caracteriza-se por ser um processo instantâneo (BURT *et al.*, 2005). Além disso, os testes de volatilização demonstraram que nos primeiros 15 minutos de ensaio, apenas 0,015 mg foi perdido por este mecanismo. Por tal motivo, perdas por volatilização não foram utilizadas para correção destes valores.

A taxa de degradação foi determinada por meio da linearização da equação que descreve o decaimento exponencial da concentração ao longo do tempo. Traçando-se o logaritmo neperiano da concentração na fase aquosa em função do tempo, como apresentado na FIGURA 5.4, obtém-se uma reta, sendo o coeficiente angular a taxa de degradação (Equação 15). Para esta linearização não se considerou a concentração inicial do TCE (30 mg L<sup>-1</sup>). Assumiu-se que no início do ensaio o processo predominante é a adsorção. Portanto, o coeficiente linear da reta



obtida referiu-se a concentração na fase aquosa após o processo inicial de migração do contaminante para a superfície da nanopartícula. Com isso, foi possível estimar o coeficiente de partição ( $K_d$ ) nos instantes iniciais de ensaio a partir do coeficiente linear.

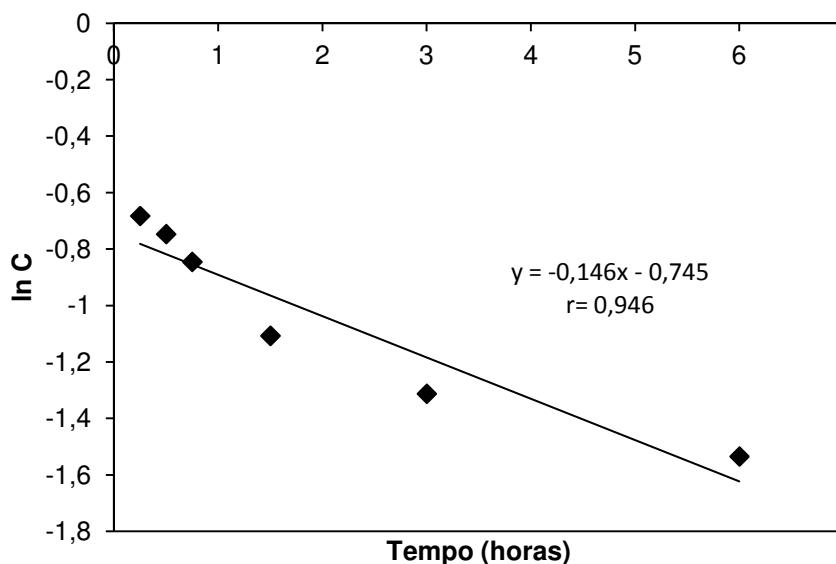


FIGURA 5.4 – AJUSTE DE RETA AO PERFIL OBTIDO NO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TCE POR nanoFZ

Para o sistema descrito, obteve-se taxa de degradação ( $k_{FZ}$ ) de 0,146 ( $\pm 0,015$ )  $\text{h}^{-1}$ , o que forneceu tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) de 4,747 ( $\pm 0,276$ ) h. Esse valor foi superior ao obtido por diversos autores em experimentos por agitação utilizando microFZ, em que as taxas variam entre 0,002-0,08  $\text{h}^{-1}$  (LIANG *et al.*, 1997; PULS e SU, 1999; ARNOLD e ROBERTS, 2000; CHENG *et al.*, 2000; RUIZ *et al.*, 2000; CHEN *et al.*, 2001; LIEN e ZHANG, 2001; SLATER *et al.*, 2002; LIN e LO, 2005). No entanto, foi menor em relação às taxas obtidas em ensaios com nanoFZ. Liu *et al.* (2005), por exemplo, determinaram um valor de 0,97  $\text{h}^{-1}$ , enquanto Zhang e Wang (1997), obtiveram uma taxa de 2,01  $\text{h}^{-1}$ . Essa diferença provavelmente foi ocasionada pela utilização de sistemas reacionais dispare. Os autores não forneceram informações quanto à composição química da solução utilizada ou a variação no pH obtida ao longo do experimento, o que torna inviável comparações quanto a eficiência de cada sistema.

Outro parâmetro estimado a partir da linearização da equação que descreve a cinética de redução foi o coeficiente de distribuição ( $K_d$ ). Na presença de nanopartículas de Ferro Zero, os dados obtidos forneceram um coeficiente de distribuição igual a  $1,866 (\pm 0,104) \text{ L g}^{-1}$ . Esta constante permite avaliar a interação do composto entre as fases sólida e líquida. Valores baixos indicam que a maior parte do organoclorado permanece em solução, enquanto valores altos refletem grande afinidade pelo meio sólido. O resultado obtido neste ensaio permite inferir que o TCE tende a ser adsorvido na superfície do ferro.

Neste ensaio monitorou-se a produção de cis-DCE, acetileno, etileno e etano. A cinética é apresentada na FIGURA 5.5. Observa-se que enquanto a concentração de TCE na fase aquosa diminui, a concentração dos compostos resultantes da redução aumenta. O processo de degradação pode seguir duas vias: na primeira, há a formação de cloroacetileno por meio de  $\beta$ -eliminação. Este composto, por sua vez, sofre hidrogenólise, dando origem ao acetileno. Por fim, o acetileno é degradado, via hidrogenação, a eteno e este, a etano. O segundo mecanismo leva a formação, via hidrogenólise, de cis, trans ou 1,1-DCE. Enquanto os dois primeiros podem ser reduzidos a acetileno via  $\beta$ -eliminação ou a cloreto de vinil via hidrogenólise, o 1,1-DCE é degradado somente a cloreto de vinil. A seguir ambos sofrem reações que levam a formação de etileno e etano.

A importância relativa de cada processo na degradação de TCE pode ser medida por meio de taxas de degradação. Uma pesquisa realizada por Arnold e Roberts (2000) determinou a constante de degradação referente a cada intermediário gerado. Os autores obtiveram valores que demonstraram que a taxa de formação do cloroacetileno é aproximadamente 100 vezes maior do que a do cis, trans ou 1,1-DCE. A produção de acetileno a partir do cloroacetileno também apresenta taxa maior do que a obtida para o mesmo composto a partir de trans- e cis-DCE.

A determinação da taxa de degradação dos intermediários gerados no processo de degradação não foi realizada. Porém, os resultados obtidos apontaram para a  $\beta$ -eliminação como o principal mecanismo de transformação do composto em estudo. Este fato pode ser observado devido à alta concentração de acetileno em relação a do cis-DCE quantificada já no início do ensaio.

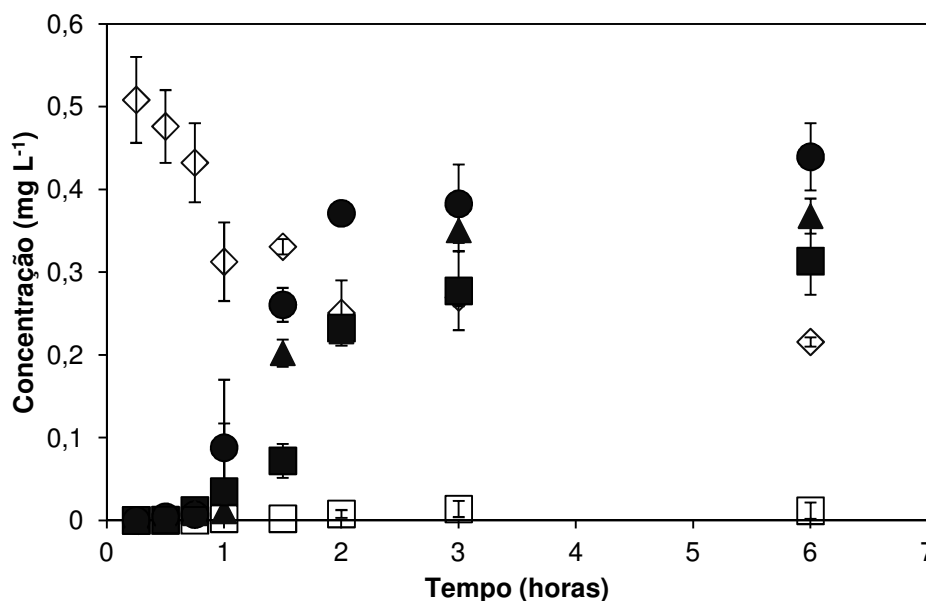


FIGURA 5.5 – COMPOSTOS OBTIDOS NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE TCE POR nanoFZ  
Símbolos referem-se a: (◇) TCE, (■) cis-DCE, (●) acetileno, (▲) etileno, (□) etano

Monitorou-se, também, o pH e a concentração de cloreto e ferro dissolvido. O perfil obtido pode ser observado na FIGURA 5.6. Há um aumento abrupto de pH já no início do ensaio. Tal aumento foi ocasionado pela redução de moléculas de água que entram em contato com as nanopartículas de Ferro, como descrito nas Equações 2 e 4. Esta reação leva à formação de íon hidroxila ( $\text{OH}^-$ ). Observou-se que o pH permaneceu em torno de 8,5-9,0. O pequeno decréscimo nas últimas três horas de ensaio provavelmente foi ocasionado pela precipitação dos hidróxidos que removeram o íon hidroxila da solução.

Em meio básico, o ferro gerado no processo de degradação do TCE pode ser precipitado na forma de hidróxidos de ferro, dentre eles,  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ . Este é instável e em pH superior a 7 é oxidado a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$ ) e a magemita (LIU *et al.*, 2006; FARRELL *et al.*, 2000). Ao aderir à superfície do Ferro Zero, há a formação de um filme passivo que reduz ou até mesmo impede a troca de elétrons e, consequentemente a degradação do TCE, reduzindo a taxa de degradação ao longo do tempo.

Destaca-se que não se tinha como objetivo identificar os compostos presentes na superfície do FZ. No entanto, diversos estudos têm identificado os precipitados e sua influência na taxa de degradação. Liu *et al.* (2006), por exemplo, observaram, em ensaios que continham íon férrico ( $\text{Fe}^{+2}$ ) em diferentes proporções na solução, que há a formação de precipitados, e que estes inibem a troca de

elétrons pela formação de um filme passivo em torno das partículas de FZ. Os principais compostos encontrados foram a goetita ( $\alpha$ -FeOOH), magemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

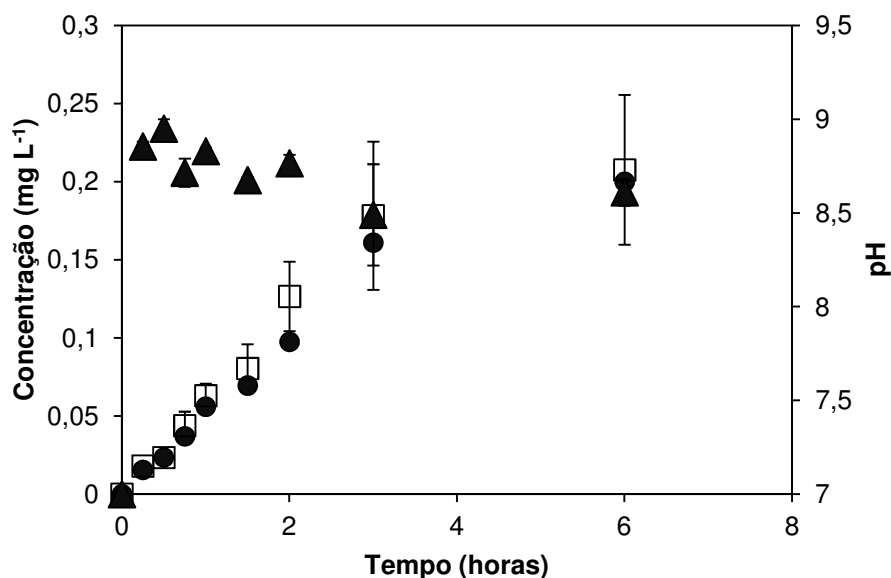


FIGURA 5.6 – CONCENTRAÇÃO DE CLORETO, FERRO DISSOLVIDO E VARIAÇÃO DO pH OBSERVADA DURANTE O ENSAIO COM nanoFZ  
Símbolos referem-se a: (●) cloreto, (▲) pH e (□) ferro

Quanto à concentração de cloreto, os dados indicaram um aumento deste ao longo do período de realização do experimento, tendendo a um patamar constante após as três horas iniciais. Tal característica foi condizente com o processo redutivo do TCE, que gera como produtos o cloreto e compostos orgânicos. A taxa de degradação tende a ser alta no início e vai reduzindo devido à precipitação de hidróxidos de ferro na superfície do metal. O íon hidroxila está presente no meio gerado pela reação do FZ com moléculas de água, um mecanismo paralelo que justifica concentrações de ferro dissolvido superiores às obtidas para cloreto.

Portanto, a taxa de degradação obtida neste ensaio foi superior à encontrada em sistemas que contêm micropartículas de FZ. No entanto, observou-se que ao longo do tempo há uma redução desse processo ocasionada provavelmente pela precipitação de compostos não identificados na superfície das nanopartículas.

### 5.2.2 Ferro Zero Modificado

A FIGURA 5.7 mostra o perfil obtido no ensaio de degradação de TCE na presença de nanopartículas de Ferro Zero que contém em sua superfície o surfactante catiônico brometo de cetil trimetil amônio.

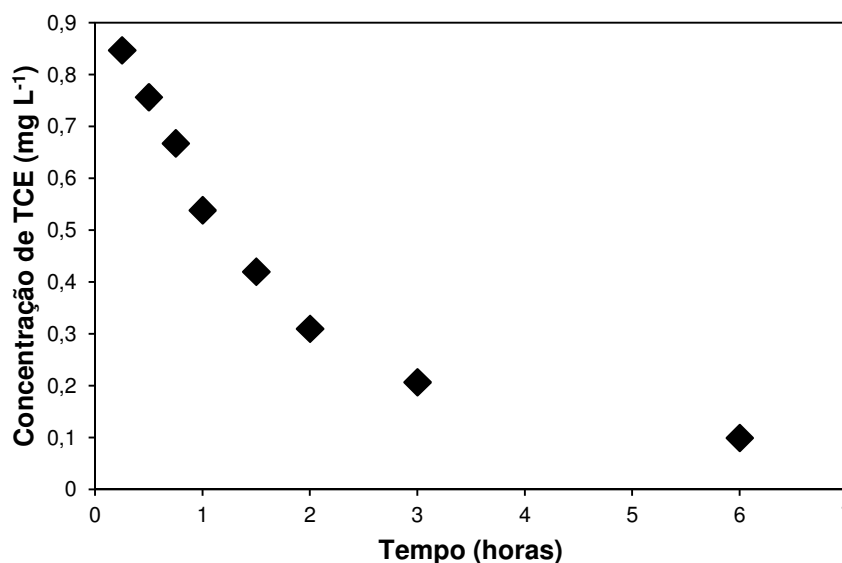


FIGURA 5.7 – CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE TCE POR nanoFZM

Observou-se que o processo ocorre de acordo com a cinética de primeira ordem. Traçando-se  $\ln C$  em função do tempo (FIGURA 5.8) e ajustando uma reta aos dados, obtém-se taxa de degradação ( $k_{FZM}$ ) de  $0,379 (\pm 0,003) \text{ h}^{-1}$  e tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) de  $1,829 (\pm 0,014) \text{ h}$ .

A taxa de degradação deste ensaio foi 2,59 vezes superior a obtida no experimento com nanoFZ. Comportamento semelhante foi observado por Shin *et al.* (2008) em ensaios com microFZ. Nas soluções que continham CTAB (brometo de cetil trimetil amônio) igual a CMC (Concentração Micelar Crítica) e na metade desta, os autores obtiveram taxa de degradação igual a  $0,0301$  e  $0,0295 \text{ h}^{-1}$ , respectivamente, enquanto nas soluções que continham apenas FZ, a taxa foi igual a  $0,0206 \text{ h}^{-1}$ . Segundo estes autores, a taxa de degradação aumentou provavelmente devido ao aumento da sorção de TCE à superfície do nanoFZ ocasionada pela presença do surfactante catiônico.

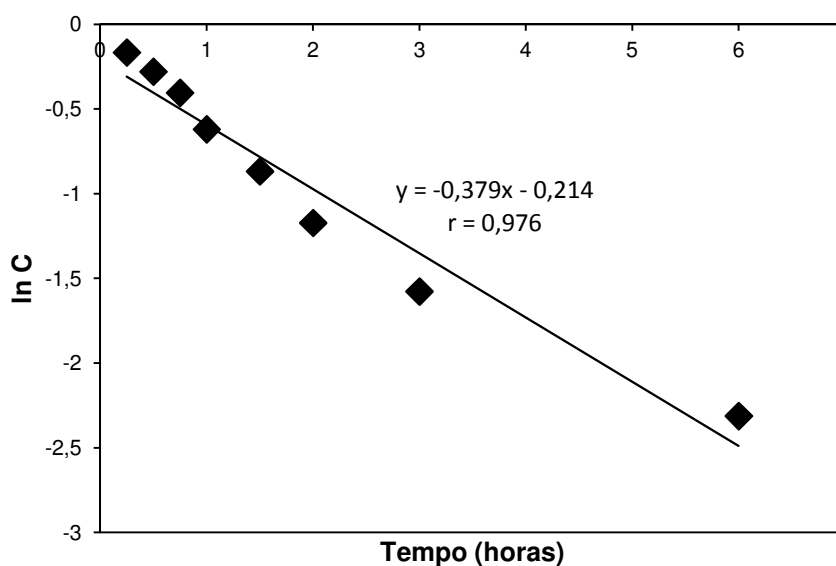


FIGURA 5.8 – AJUSTE DE CURVA AO PERFIL OBTIDO NO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TCE POR nanoFZM

Após determinar a taxa de degradação, estimou-se também o coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) para o sistema em estudo. O valor obtido foi de  $1,084 (\pm 0,004) \text{ Lg}^{-1}$ . Este é 1,72 vezes menor ao  $K_d$  do sistema que contém apenas nanoFZ, o que mostra que a sorção de TCE em nanopartículas que possuem surfactante em sua superfície é menor em relação ao Ferro Zero natural. Esse comportamento indica que não é o aumento da sorção que favorece o processo de degradação. Há a possibilidade de este ser favorecido pela redução do contato entre as partículas e a solução, o que diminui a deposição de hidróxidos de ferro e, até mesmo, a reação com moléculas de água, aumentando, assim, a taxa de degradação do TCE neste meio através da preservação das nanopartículas, promovida pela presença do surfactante catiônico. Essa preservação provavelmente é ocasionada pela desidratação dos agregados. De acordo com Froehner *et al.* (2005), Romsted *et al.* (2000), após a adsorção do surfactante de cadeia carbônica longa, a água só consegue atingir até o terceiro ou quarto átomo de carbono da cadeia hidrofóbica do surfactante, mantendo, portanto, o núcleo inacessível as moléculas de água.

A FIGURA 5.9 mostra a variação ao longo do tempo na concentração dos produtos gerados na redução química do organoclorado. O principal intermediário produzido foi o cis-DCE, sendo que concentrações menores de etileno, etano e trans-DCE foram encontradas. Este resultado indica que há uma possível alteração no mecanismo de redução do TCE por FZM em relação à degradação por FZ.

Enquanto no segundo prevalece a  $\beta$ -eliminação, no primeiro a principal via foi a hidrogenólise.

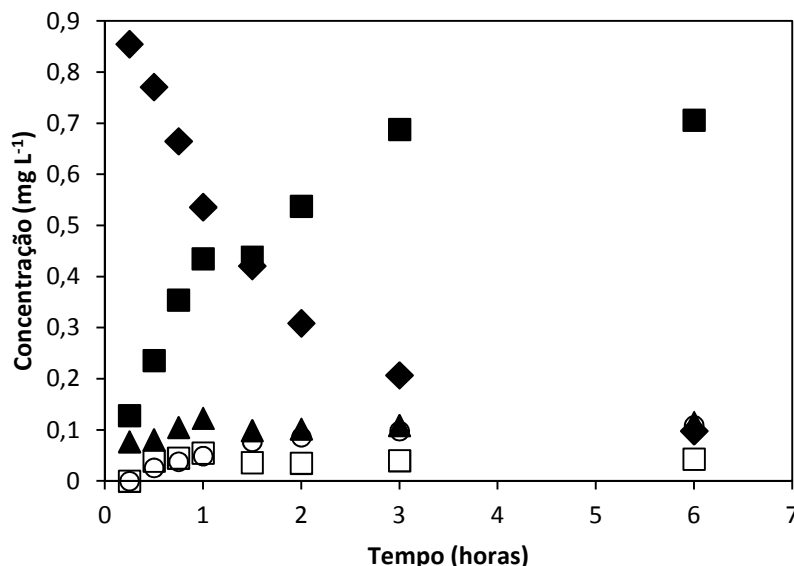


FIGURA 5.9 – COMPOSTOS FORMADOS NO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TCE POR nanoFZM  
Símbolos referem-se a: (◆) TCE, (■) cis-DCE, (▲) trans-DCE, (○) etileno, (□) etano

Comportamento semelhante foi observado por Alessi e Li (2001) em experimentos de degradação de PCE. Na presença de microFZ modificado com HDTMA, os autores observaram que 35% do PCE inicial foi degradado a TCE, enquanto em partículas naturais apenas 5% da concentração inicial foi reduzida a TCE. A justificativa apresentada para tal comportamento é a menor solubilidade do PCE em relação ao TCE, o que favoreceria a partição do PCE entre o meio hidrofóbico gerado pela presença do surfactante e a solução, porém, reduziria a permanência do TCE, que é mais solúvel, junto à superfície do FZ. Isso faria com que a taxa de produção de TCE fosse superior a sua taxa de degradação, favorecendo um acúmulo do intermediário.

Quanto à degradação de TCE para compostos menos clorados sugere-se o mesmo mecanismo. A solubilidade do cis-DCE é de  $3500 \text{ mg L}^{-1}$ , aproximadamente três vezes maior do que a do TCE. Por isso, o cis-DCE tende a migrar para a solução, permanecendo por menos tempo adsorvido ao FZM, diminuindo, assim, a possibilidade de degradação a outros compostos. Associado a isto, há ainda o processo de transferência de elétrons, que é alterado pela presença do surfactante na camada externa das nanopartículas. Enquanto no FZ natural os elétrons são

transferidos diretamente da superfície para o organoclorado, no FZM, o surfactante catiônico atua como intermediário neste processo (LI *et al.*, 2006), o que reduz a possibilidade de transferência simultânea de dois elétrons, procedimento necessário ao mecanismo de  $\beta$ -eliminação.

No processo de redução monitorou-se também o pH e as concentrações de cloreto e ferro dissolvido. O perfil é apresentado na FIGURA 5.10.

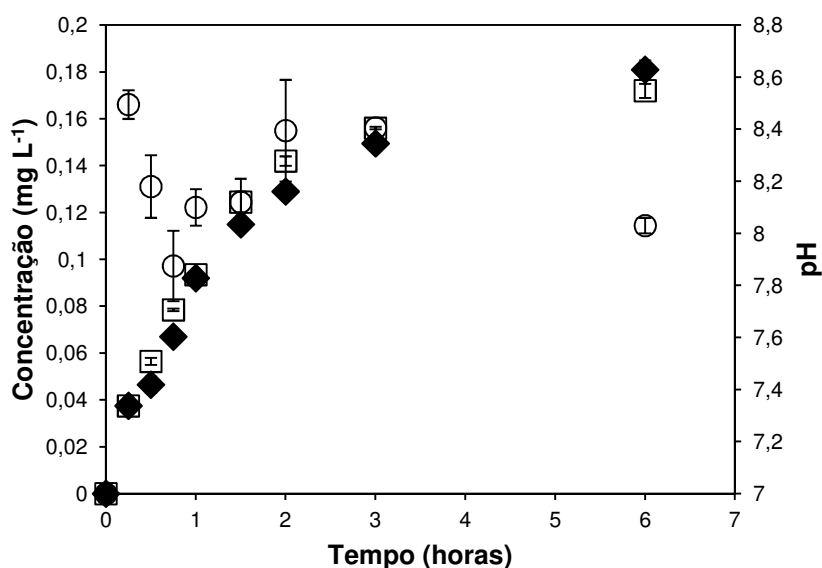


FIGURA 5.10 - CONCENTRAÇÃO DE CLORETO, FERRO DISSOLVIDO E VARIAÇÃO DO pH NA REDUÇÃO DE TCE POR nanoFZM

Símbolos referem-se a: (◆) cloreto, (□) ferro, (○) pH

Observou-se que a variação no pH é menor em relação ao sistema que continha FZ, permanecendo, na média, em torno de 8. Além disso, as concentrações de cloreto e ferro dissolvido foram muito próximas. Essa tendência sugeriu que houve uma menor oxidação do Ferro Zero pela água, o que acarretou num menor acúmulo de hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) e de ferro oxidado na solução.

Embora a taxa de degradação de TCE na presença de nanoFZM tenha sido superior a obtida em soluções que continham apenas nanoFZ, a alteração no mecanismo de degradação ocasionou um acúmulo de intermediários clorados. Esses, assim como o TCE, são prejudiciais aos organismos vivos, sendo, por isso, indesejados no ambiente. No entanto, a proteção ao FZ ocasionada pela presença do surfactante pode ter colaborado para uma maior eficiência desse sistema em relação ao anterior por reduzir a formação de filmes passivos sobre sua superfície e também por minimizar oxidação por moléculas água.



### 5.2.3 Bentonita Modificada

Os ensaios com Bentonita Modificada foram realizados em duas etapas. A primeira teve por objetivo avaliar a cinética de adsorção e, a segunda determinar a isoterma de adsorção de TCE em BM.

A cinética de adsorção de TCE em BM é apresentada na FIGURA 5.11. Observou-se que o equilíbrio entre o TCE em solução e o adsorvido na BM foi alcançado após três horas de contato entre o material adsorvente e a solução, fornecendo uma concentração de  $5,865 (\pm 0,002) \text{ mg g}^{-1}$ .

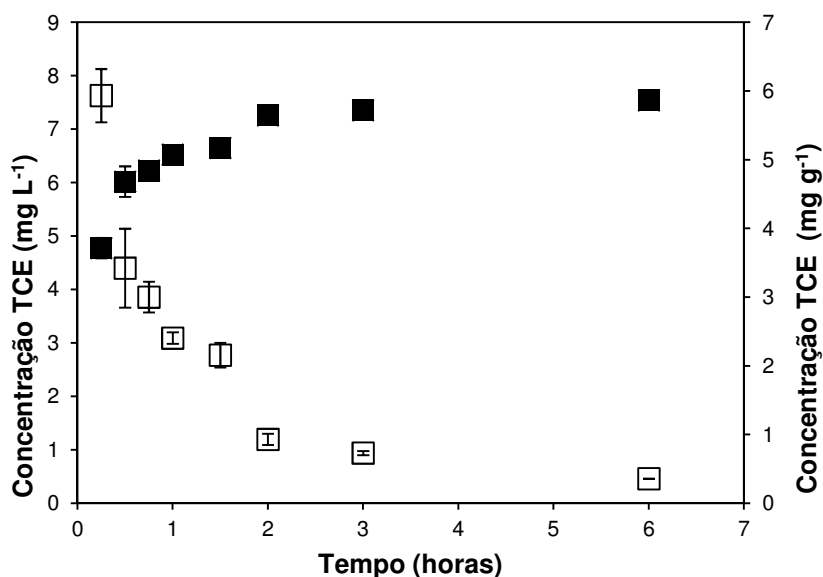


FIGURA 5.11 – CONCENTRAÇÕES DE TCE OBTIDAS NOS MEIOS SÓLIDO E LÍQUIDO EM ENSAIO DE ADSORÇÃO COM BENTONITA MODIFICADA  
Símbolos (■) e (□) referem-se a fase sólida e fase aquosa, respectivamente

Os resultados da aplicação dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem aos dados de cinética são apresentados na TABELA 5.1. O modelo de primeira ordem mostrou-se inadequado para descrever a cinética de adsorção, como se verifica pelo valor subestimado da capacidade de sorção ( $S_e$ ) em relação ao valor experimental.

TABELA 5.1 – VALORES DA CAPACIDADE DE SORÇÃO E TAXAS DE ADSORÇÃO PARA OS MODELOS DE PSEUDO PRIMEIRA E SEGUNDA ORDEM

Experimental		pseudo primeira ordem		pseudo segunda ordem		
$S_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$S_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$k_1 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$r$	$S_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	$R$
5,865(±0,002)	2,897(±0,249)	1,343(±0,006)	0,993	6,060(±0,018)	0,850(±0,125)	0,999

Os gráficos lineares desenvolvidos para se obter os parâmetros dos modelos cinéticos são mostrados na FIGURA 5.12. Verifica-se que o modelo de pseudo segunda ordem apresenta melhor ajuste aos dados obtidos, principalmente pela proximidade entre o valor teórico e experimental da capacidade de adsorção no equilíbrio.

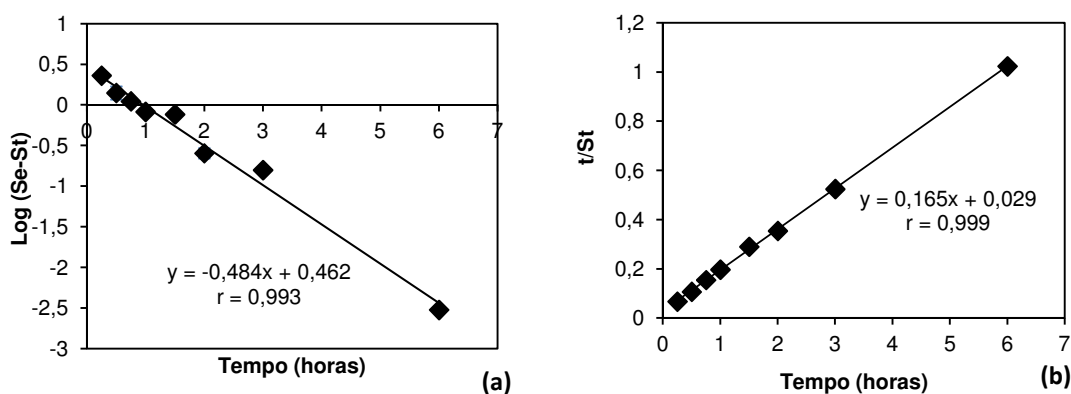


FIGURA 5.12 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM (a) E SEGUNDA ORDEM (b) PARA O TCE EM BM

As isothermas de adsorção são essências para se descrever a interação entre o adsorbato e o adsorvente. Além disso, permitem predizer os dados de adsorção por meio de equações empíricas relativamente simples. A isoterma de adsorção de TCE em BM é apresentada na FIGURA 5.13. O perfil assemelha-se a do tipo “S”, indicando que ocorre adsorção cooperativa em multicamada sobre a superfície da argila. O modelo que apresentou melhor ajuste foi o de Freundlich, com Capacidade de Adsorção (K) igual a 1,191 ( $\pm 0,020$ )  $[(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}]$  e n igual a 0,483 ( $\pm 0,001$ ), o que sugere adsorção favorável.

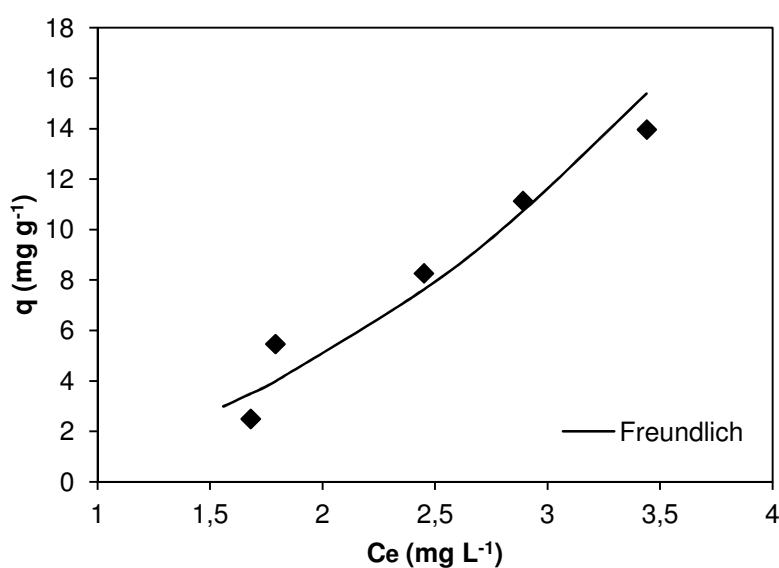


FIGURA 5.13 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE TCE EM BENTONITA MODIFICADA COM CTAB

De acordo com Smith *et al.* (1990), quando o processo de sorção em argilas modificadas com cátions de cadeia carbônica longa pode ser descrito por um perfil linear ou levemente côncavo, tem-se como mecanismo predominante a partição do composto entre os meios hidrofílico (solução aquosa) e hidrofóbico (BM). Esse foi o comportamento observado na sorção de TCE por BM.

### 5.2.4 Série Mista

Esta série teve por objetivo avaliar a taxa de degradação de TCE por FZM na presença de Bentonita Modificada, o que permitiu prever o comportamento deste redutor em solos com alta concentração de matéria orgânica ou mesmo a eficiência como barreiras reativas que contenham os dois materiais.

A cinética de adsorção/degradação de TCE em FZM/BM é mostrada na FIGURA 5.14. Determinou-se apenas a concentração na fase aquosa. Portanto, a variação na concentração do organoclorado refere-se aos processos de adsorção/degradação.

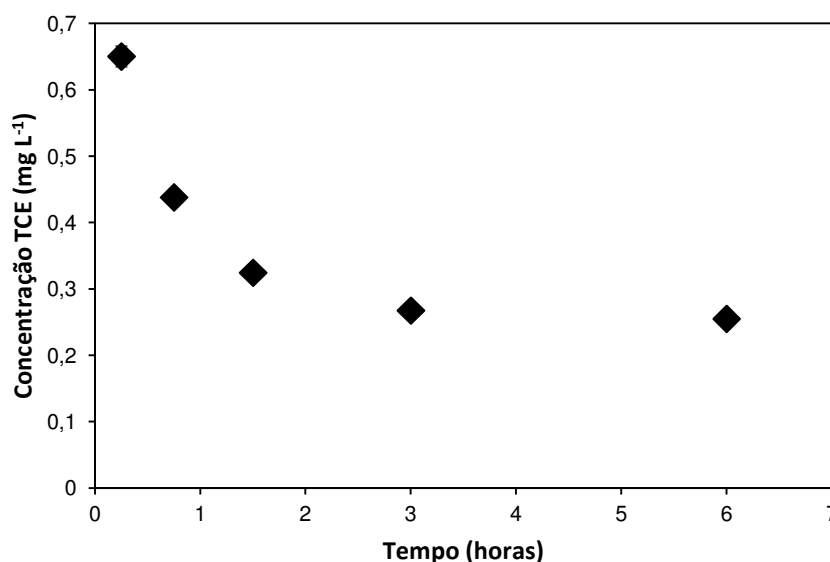


FIGURA 5.14 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO DE TCE POR nanoFZM/BM

Como nos ensaios anteriores, a cinética apresenta perfil de decaimento exponencial. Traçando-se o logaritmo neperiano da concentração em função do tempo (FIGURA 5.15), observa-se que os dados podem ser divididos em dois segmentos lineares.

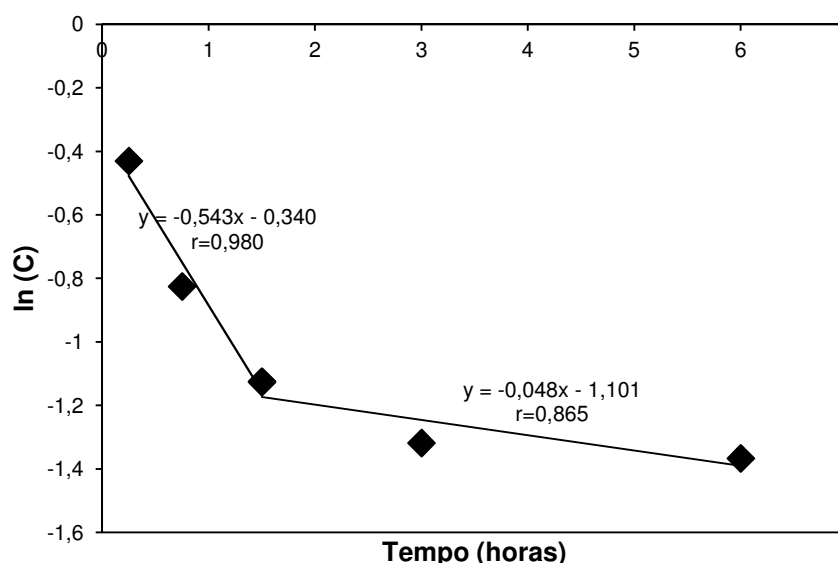


FIGURA 5.15 - AJUSTE DE CURVA AO PERFIL OBTIDO NO PROCESSO DE REDUÇÃO/ADSORÇÃO POR BM/FZM

O mesmo comportamento foi observado em ensaios realizados por Li *et al.* (1999) para avaliar a adsorção/degradação de PCE em zeólita modificada com Ferro Zero e HDTMA. Segundo os autores, o primeiro segmento está associado ao processo de adsorção e o segundo, a degradação, determinando-se, assim, duas taxas distintas.

Para o experimento desenvolvido neste trabalho, obteve-se taxa de sorção ( $k_s$ ) igual a  $0,543 (\pm 0,007) \text{ h}^{-1}$  e taxa de degradação ( $k_{\text{FZM}}$ ) igual a  $0,047 (\pm 0,002)$ . A alta taxa de adsorção indica que o TCE migra rapidamente para o meio hidrofóbico da argila organofílica. Esta tendência também pode ser apontada pelo coeficiente de distribuição ( $K_d = 1,122 (\pm 0,025) \text{ L g}^{-1}$ ), valor superior ao obtido no sistema que continha apenas FZM, sugerindo que ocorre partição instantânea entre o TCE e a bentonita modificada, o que refletiu no processo redutivo, reduzindo a taxa de degradação, e consequentemente, diminuindo a concentração de produtos gerados ao longo do tempo (FIGURA 5.16) por reduzir a massa de TCE disponível na solução que seria adsorvida ao FZM.

Li *et al.* (1999) obtiveram um aumento na taxa de degradação de PCE. No entanto, os autores utilizaram uma espécie de hidrogel no qual a argila encontrava-se agregada ao FZ, sendo o surfactante posteriormente adsorvido a este grânulo. Tal sistema fornece um aumento na taxa de degradação por favorecer o contato entre o FZ e o PCE ocasionado pela sorção do organoclorado ao surfactante. No

ensaio entre FZM e BM, não há contato entre os dois componentes. Por isso, a sorção a BM reduziu a taxa de degradação.

Como no sistema que continha apenas FZM, a via de degradação preferencial foi a hidrogenólise. No entanto, o perfil demonstra que a massa de cis-DCE gerada é inferior a obtida no experimento com FZM. Esse resultado sugere que há imobilização do TCE na argila organofílica e que após migrar para o meio hidrofóbico, o organoclorado fica indisponível ao processo redutivo por FZM.

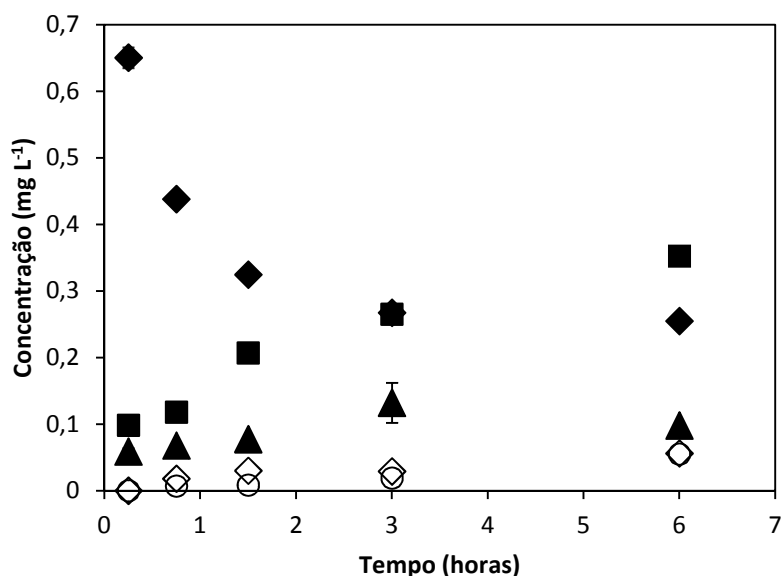


FIGURA 5.16 - COMPOSTOS FORMADOS NO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TCE POR nanoFZM/BM

Símbolos referem-se a: (◆) TCE, (■) cis-DCE, (▲) trans-DCE, (◇) eteno, (○) etano

A FIGURA 5.17 mostra as concentrações de cloreto e ferro dissolvido, além do perfil de pH obtido durante o ensaio. Este permaneceu constante ao longo de todo o período, o que indicou que o ferro gerado no processo de redução não precipitou na forma de hidróxidos de ferro.

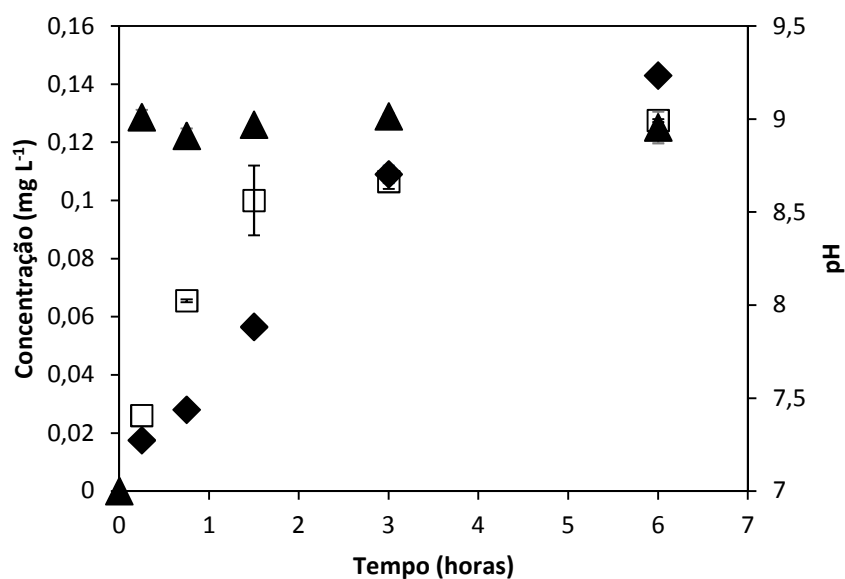


FIGURA 5.17 - CONCENTRAÇÃO DE CLORETO, FERRO DISSOLVIDO E VARIAÇÃO DO pH NA REDUÇÃO/SORÇÃO DE TCE POR nanoFZM/BM  
Símbolos referem-se a: (▲) pH, (□) ferro, (◆) cloreto

Portanto, ao avaliar a aplicabilidade desta técnica para remediação de sítios contaminados por organoclorados, deve-se contabilizar também a quantidade de matéria orgânica presente. A partição de TCE entre a solução e o meio hidrofóbico pode diminuir a eficiência do processo redutivo por reduzir a possibilidade de contato entre o contaminante e o Ferro Zero.

### 5.2.5 Sorção de TCE na presença de PCE

Normalmente em áreas contaminadas detectou-se mais de um organoclorado ou outro tipo de composto. Por isso, foi importante conhecer as interações entre os diferentes contaminantes e sua influência sob o material utilizado como meio para remediar o sítio contaminado. Quando se refere à argila organofílica, a adsorção de um composto pode ser, até mesmo, inibida pela presença de outro.

Em locais contaminados por TCE foi comum encontrar o PCE devido à aplicação de ambos como desengraxante e posterior deposição em local inadequado. Além disso, uma das vias de degradação redutiva de percloroetileno leva a formação de TCE. Este ensaio foi desenvolvido com o objetivo de avaliar a interferência do PCE na sorção de TCE em BM.

Primeiramente determinou-se a isoterma que descreveu a adsorção do PCE a argila organofílica. O ajuste obtido está indicado nos resultados que constam na FIGURA 5.18.

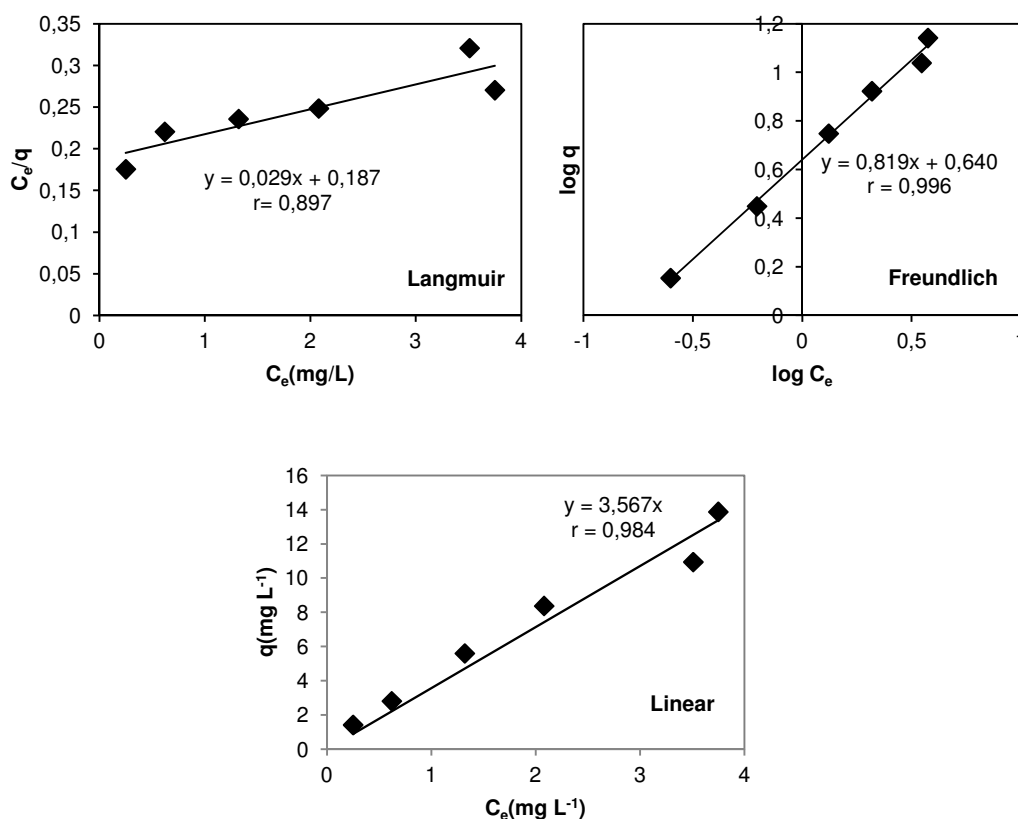


FIGURA 5.18 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE PCE EM BENTONITA MODIFICADA COM CTAB



De acordo com os coeficientes de correlação, observou-se que a sorção de PCE foi descrita de forma adequada pelas isothermas de Freundlich e Linear (FIGURA 5.19). A primeira com Coeficiente de Sorção igual a 4,365 ( $\pm 0,005$ ) e  $n$  igual a 1,221 ( $\pm 0,003$ ) e a segunda com  $K_d$  de 3,567 ( $\pm 0,007$ ) L g<sup>-1</sup>. Tal comportamento era esperado para a sorção de compostos orgânicos em argilas modificadas com cátions quaternários de cadeia carbônica longa. Neste tipo de sistema, o mecanismo de adsorção predominante é a partição do composto entre a solução e o meio hidrofóbico (SMITH *et al.*, 1990).

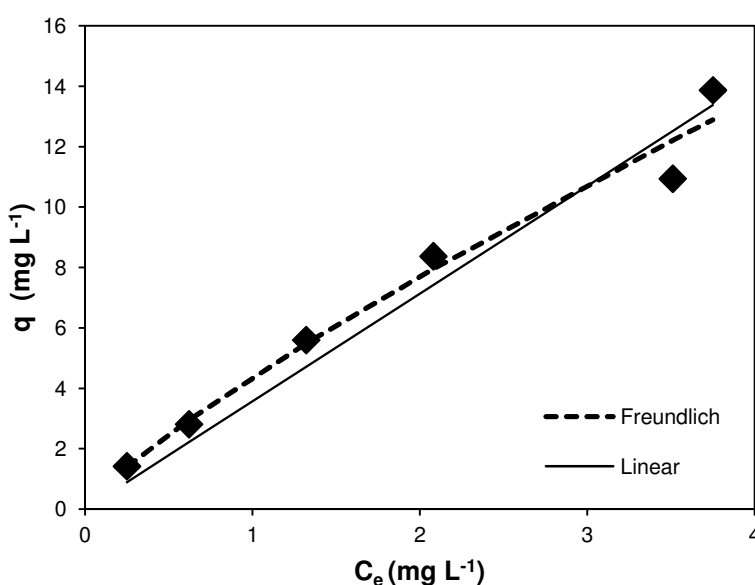


FIGURA 5.19 - AJUSTE DOS MODELOS DE FREUNDLICH E LINEAR AOS DADOS OBTIDOS EM LABORATÓRIO PARA ADSORÇÃO DE PCE EM BM

Em seguida, avaliou-se a sorção de TCE e PCE em ensaio com solução que continha ambos os compostos. Aos dados obtidos, ajustaram-se as isothermas de Freundlich, Langmuir e Linear. Observou-se que os modelos de Freundlich e Linear descreveram de forma mais adequada a adsorção dos compostos à bentonita modificada. Os parâmetros obtidos com a linearização das isothermas estão apresentadas na TABELA 5.2.

TABELA 5.2 – CONSTANTE DE FREUNDLICH E LINEAR PARA O TCE E PCE EM BM

Solução	Freundlich			Linear	
	$K [(mg\ g^{-1})(L\ mg^{-1})^{1/n}]$	$1/n$	$r$	$K_d (L\ g^{-1})$	$R$
TCE	1,191( $\pm 0,020$ )	2,071( $\pm 0,001$ )	0,935	-	-
PCE	4,365( $\pm 0,005$ )	0,819( $\pm 0,003$ )	0,996	3,567( $\pm 0,007$ )	0,984
TCE e PCE	Freundlich			Linear	
	$K [(mg\ g^{-1})(L\ mg^{-1})^{1/n}]$	$1/n$	$r$	$K_d (L\ g^{-1})$	$R$
TCE	4,055( $\pm 0,034$ )	1,083( $\pm 0,002$ )	0,998	4,134( $\pm 0,265$ )	0,990
PCE	55,847( $\pm 0,124$ )	1,712( $\pm 0,001$ )	0,998	22,62( $\pm 0,50$ )	0,939

Os resultados obtidos sugerem que não há competição entre o TCE e o PCE no processo de adsorção. Comparando as Constantes de Sorção para as Isotermas de Freundlich, observa-se que, embora apresentem valores diferentes em relação às soluções unitárias, não ocorreu redução quando na solução binária.

A FIGURA 5.20 apresenta a isoterma de adsorção de TCE e PCE em BM, juntamente com o ajuste dos modelos de Freundlich e Linear. Observou-se que a sorção de PCE é superior a do TCE, o que pode ser verificado pelo coeficiente de distribuição. Este foi cerca de 5 vezes maior para o PCE, o que sugere grande afinidade pelo meio adsorvente.

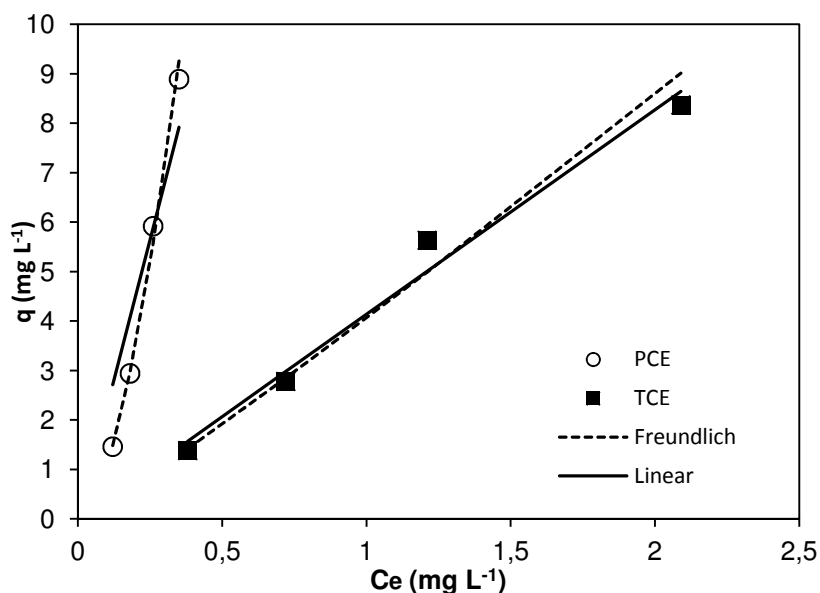


FIGURA 5.20 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE TCE E PCE EM BM

Para o PCE, o valor de  $1/n$  superior a 1 indica que a adsorção ocorre em multicamada (tipo “S”), enquanto na solução unitária, o perfil é do tipo “L”, característica de compostos que possuem afinidade pelo adsorvente.

Para o TCE, o valor de  $1/n$  próximo a um indica que, em solução mista, a isoterma de sorção tende a um perfil linear, o que sugere que neste sistema a adsorção não ocorre mais por multicamada, mas sim por migração do contaminante da solução para a superfície.

Esse comportamento pode ter sido ocasionado pelo mecanismo que atua no processo de adsorção de ambos os compostos. A partição caracteriza-se pela migração do organoclorado para o meio hidrofóbico da argila modificada. Por isso, imaginou-se que devido a menor solubilidade, o PCE inibiria a adsorção do TCE pela saturação em menor tempo dos sítios orgânicos. No entanto, a migração dos compostos pode ter ocorrido concomitantemente e, como as concentrações iniciais eram iguais e baixas ( $5-30 \text{ mg L}^{-1}$ ), não ocorreu saturação dos sítios e, conseqüentemente, inibição da sorção de TCE pela presença de PCE.

### 5.3 Ensaios em Coluna

#### 5.3.1 Ferro Zero

Para avaliar a taxa de degradação de TCE em leito fixo, desenvolveram-se experimentos com diferentes proporções de FZ. Os resultados obtidos nos experimentos de bancada são apresentados na FIGURA 5.21.

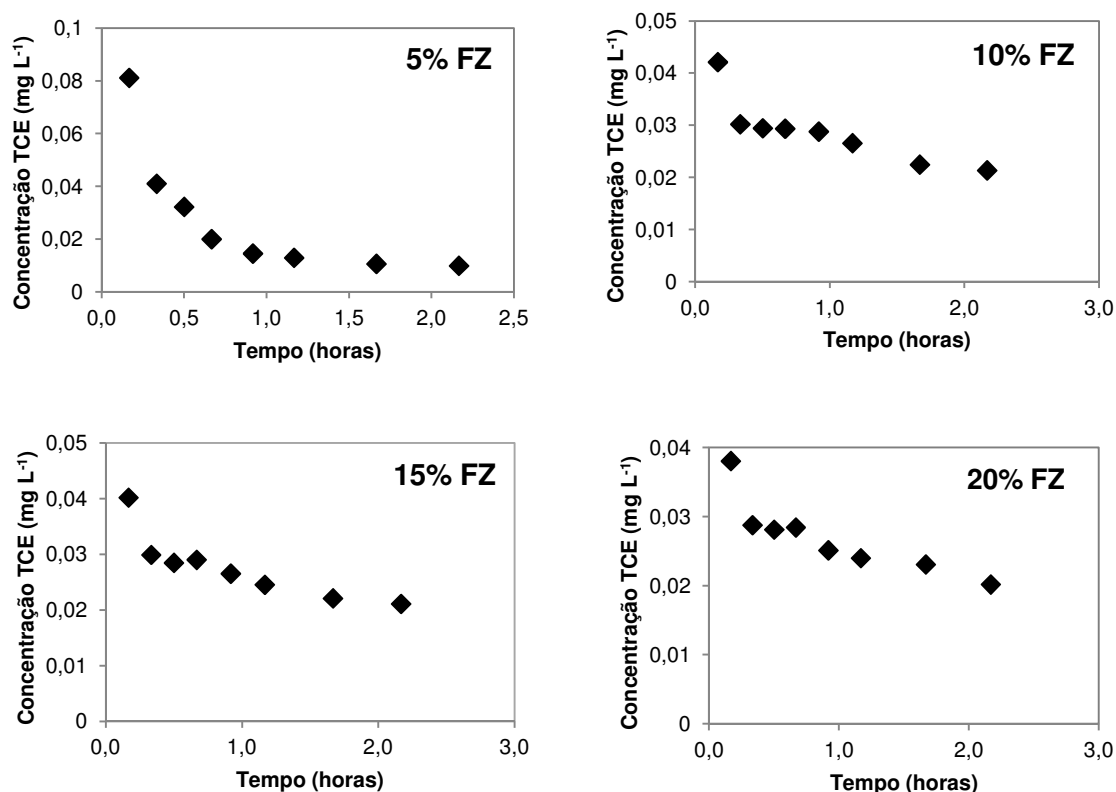


FIGURA 5.21 – CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE TCE EM nanoFZ OBTIDA NOS ENSAIOS EM COLUNA

Assim como nos ensaios por agitação, ajustou-se uma cinética de degradação de primeira ordem. Os perfis lineares são mostrados na FIGURA 5.22. No entanto, observou-se que os dados forneciam duas retas com declividades distintas. Como a degradação de TCE por FZ foi uma reação de superfície, ou seja, foi dependente da transferência de massa do contaminante da solução para a nanopartícula, considerou-se que o decaimento inicial na concentração de TCE foi ocasionado pela adsorção deste a superfície do FZ, seguido do processo redutivo.

Por isso, determinaram-se duas taxas de decaimento, sendo a primeira associada à sorção e segunda a degradação.

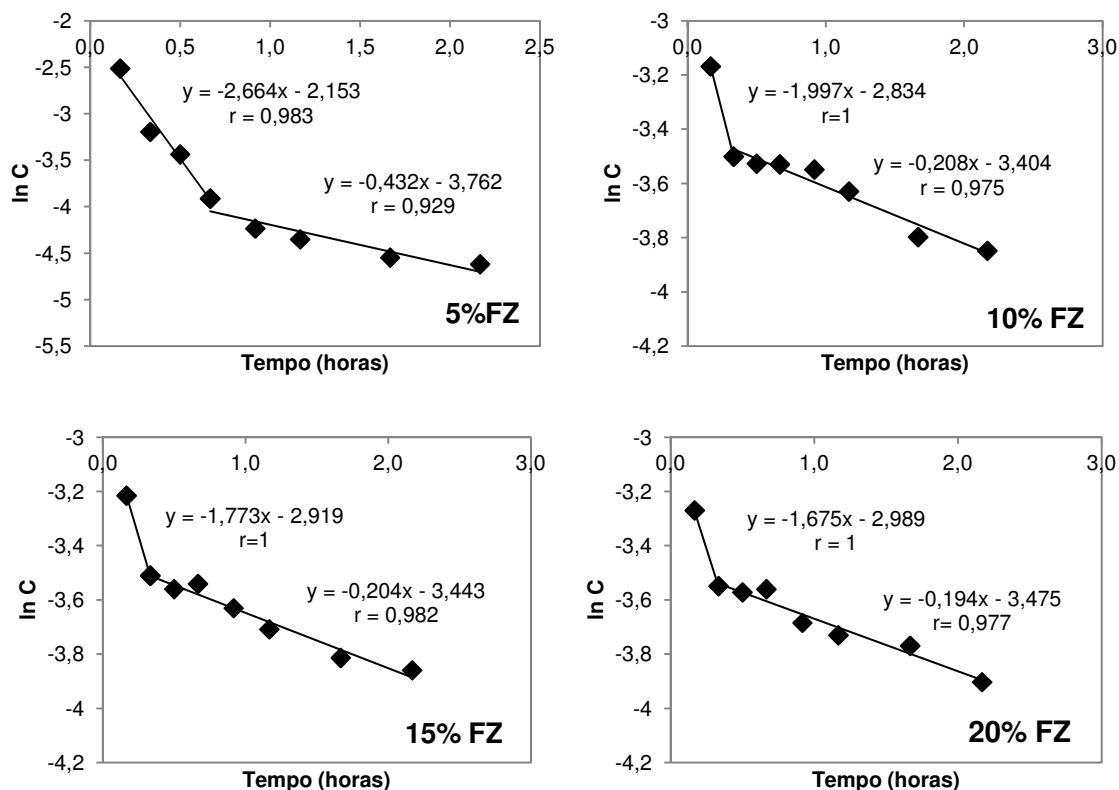


FIGURA 5.22 - AJUSTE DE CURVA AO PERFIL OBTIDO NO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TCE POR FZ EM COLUNA

As taxas de adsorção ( $k_s$ ) e degradação ( $k_r$ ), o Coeficiente de Distribuição ( $K_d$ ), e parâmetros referentes a cada coluna estão apresentados na TABELA 5.3. Para se calcular o  $K_d$ , considerou-se a concentração inicial estimada a partir do coeficiente linear da reta que descreveu a adsorção, considerando-se que o volume de solução presente na coluna foi igual ao volume de poros ou volume de vazios (VP), condição válida para meios completamente saturados.

TABELA 5.3 – PARÂMETROS OBTIDOS NOS ENSAIOS EM COLUNA COM FZ

Coluna	$k_s (h^{-1})$	$k_r (h^{-1})$	$K_d (L g^{-1})$	Q (mL h <sup>-1</sup> )	VP (mL)	v (cm min <sup>-1</sup> )
5% FZ	2,664(±0,003)	0,432(±0,001)	1,366(±0,012)	66	2,6(±1,1)	3,7(±0,9)
10% FZ	1,997(±0,005)	0,208(±0,001)	1,754(±0,020)	116	3,4(±1,3)	5,8(±1,2)
15% FZ	1,773(±0,005)	0,204(±0,001)	1,329(±0,014)	91	3,6(±1,4)	4,9(±1,1)
20% FZ	1,675(±0,005)	0,194(±0,008)	1,350(±0,021)	240	4,4(±1,5)	8,1(±2,3)

As taxas de degradação obtidas para os ensaios com 10, 15 e 20% de FZ foram praticamente iguais, assim como as taxas de sorção e o coeficiente de distribuição. Entretanto, a  $k_r$  foi duas vezes menor no ensaio com 5% de FZ, o que sugere que a taxa de degradação em sistema por escoamento dinâmico não depende somente da concentração do agente redutor. Essa pode ser controlada pela taxa de reação na superfície do FZ e/ou pela taxa de transferência de massa difusiva, o que está relacionado com as características das partículas de ferro e com as condições do experimento de transporte (ZHANG *et al.*, 2002), dentre elas, a velocidade de escoamento.

Zhang *et al.* (2002) em ensaio de degradação de PCE obtiveram uma relação linear entre a taxa de degradação e a velocidade de percolação do fluido, sendo que há um aumento daquela com o aumento da velocidade tanto para as colunas com zeólita/FZ quanto para as que possuíam HDTMA-zeólita/FZ. De acordo com os autores, tal comportamento sugere que a taxa de redução foi limitada pela transferência de massa. Para reações de superfície limitadas pela transferência de massa, o aumento na velocidade diminui a espessura da camada limite de transferência de massa, o que aumenta a taxa de reação (FOGLER, 2009).

No entanto, Burt *et al.* (2005) observaram um aumento da taxa com a diminuição da velocidade de percolação na degradação do mesmo contaminante para o mesmo intervalo de velocidade ( $0,05-0,2 \text{ cm min}^{-1}$ ), o que sugeriu que a redução de PCE por zeólita/FZ, HDTMA-zeólita/FZ em escoamento dinâmico não foi um processo limitado pela transferência de massa. De acordo com os autores, essa diferença pode ser atribuída ao grânulo utilizado nos ensaios. Enquanto Zhang *et al.* (2002) produziram blocos de sílica recobertos com FZ e zeólita modificada, Burt *et al.* (2005) utilizaram partículas granulares de zeólita e FZ. Os blocos de sílica possuem grandes poros intra-agregados e interagregados e os grânulos possuem pequenos poros intra-agregados.

Do mesmo modo que Burt *et al.* (2005), Farrel *et al.* (2000) observaram um aumento no tempo de meia vida do tricloroetileno quando aumentava-se a velocidade de percolação da solução em coluna preenchida somente com FZ. De acordo com os autores, a saturação dos sítios reativos pode ocasionar um aumento no tempo de meia vida em altas taxas de escoamento, desde que o aumento na taxa de escoamento aumenta a concentração do composto em cada ponto da coluna.

Nos ensaios realizados neste trabalho, observou-se que, embora em proporções de FZ diferentes, foi a velocidade de escoamento que determinou a taxa de reação, sendo que quanto maior a velocidade, menor foi a taxa de redução, o que justifica a maior eficiência do sistema com 5% de FZ. Além disso, de acordo com a literatura citada, sugeriu-se que este seja um processo não-limitado pela transferência de massa.

Os compostos formados durante o processo de degradação de TCE foram apresentados na FIGURA 5.23. A baixa concentração de acetileno e cis-DCE nos primeiros trinta minutos demonstra que há preponderância da sorção em relação a degradação no início do ensaio, como observado pela diferença de declividade ao traçar-se a concentração de TCE em função do tempo em escala semi-log (FIGURA 5.22). Além disso, as altas concentrações de acetileno, etileno e etano indicam que há predominância da  $\beta$ -eliminação em relação à hidrogenólise.

Os perfis de pH, cloreto e ferro são apresentados na FIGURA 5.25. Os dados demonstram uma menor concentração de cloreto para a coluna com 5% de FZ ( $0,028 \text{ mg L}^{-1}$ ) em relação as demais ( $0,049$ ,  $0,041$ ,  $0,109$  para 10, 15 e 20% de FZ, respectivamente). No entanto, tais parâmetros foram monitorados com o objetivo de verificar se o processo de degradação ocorria realmente pela oxidação do ferro. Não se tinha por objetivo realizar um balanço de massa do sistema. Por isso, não se determinou a concentração de todos os intermediários gerados na redução de TCE pelo FZ. Provavelmente no sistema que continha 5% de FZ houve uma maior formação de intermediários clorados, dentre eles, trans-DCE e 1,1-DCE, o que ocasionou um menor acúmulo de cloreto.

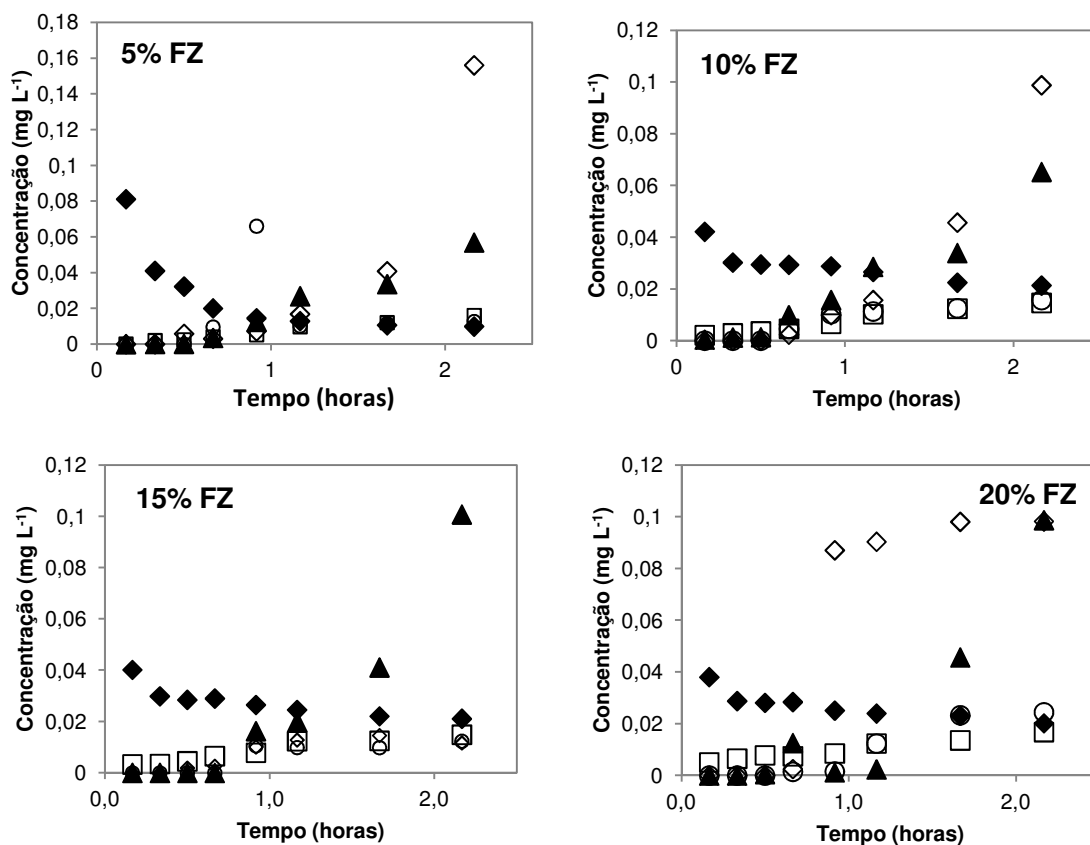


FIGURA 5.23 - COMPOSTOS FORMADOS NO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TCE POR FZ EM ENSAIO COM COLUNA

Símbolos referem-se a: (♦) TCE, (□) cis-DCE, (▲) acetileno, (◇) etileno, (○) etano

O potencial hidrogeniônico manteve-se em torno de 8,5-9,5 para todas as proporções (FIGURA 5.24). O ferro dissolvido também apresentou concentração elevada, exceto para o sistema com 10% de FZ. A presença de  $\text{OH}^-$  foi decorrente da redução da água pelo próprio FZ, enquanto os cátions  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$  podem ser obtidos por meio da reação com organoclorados e moléculas de água. Os perfis sugeriram que houve uma alta taxa de redução de  $\text{H}_2\text{O}$ , pois não se verificou redução do pH ao longo do tempo. Tal redução era esperada, uma vez que em pH básico, o ferro tende a precipitar como hidróxido de ferro. Entretanto, por tratar-se de sistema por escoamento, imaginou-se que tenha ocorrido baixa deposição dos hidróxidos formados, o que deixou a superfície das nanopartículas expostas à solução por um período de tempo maior.



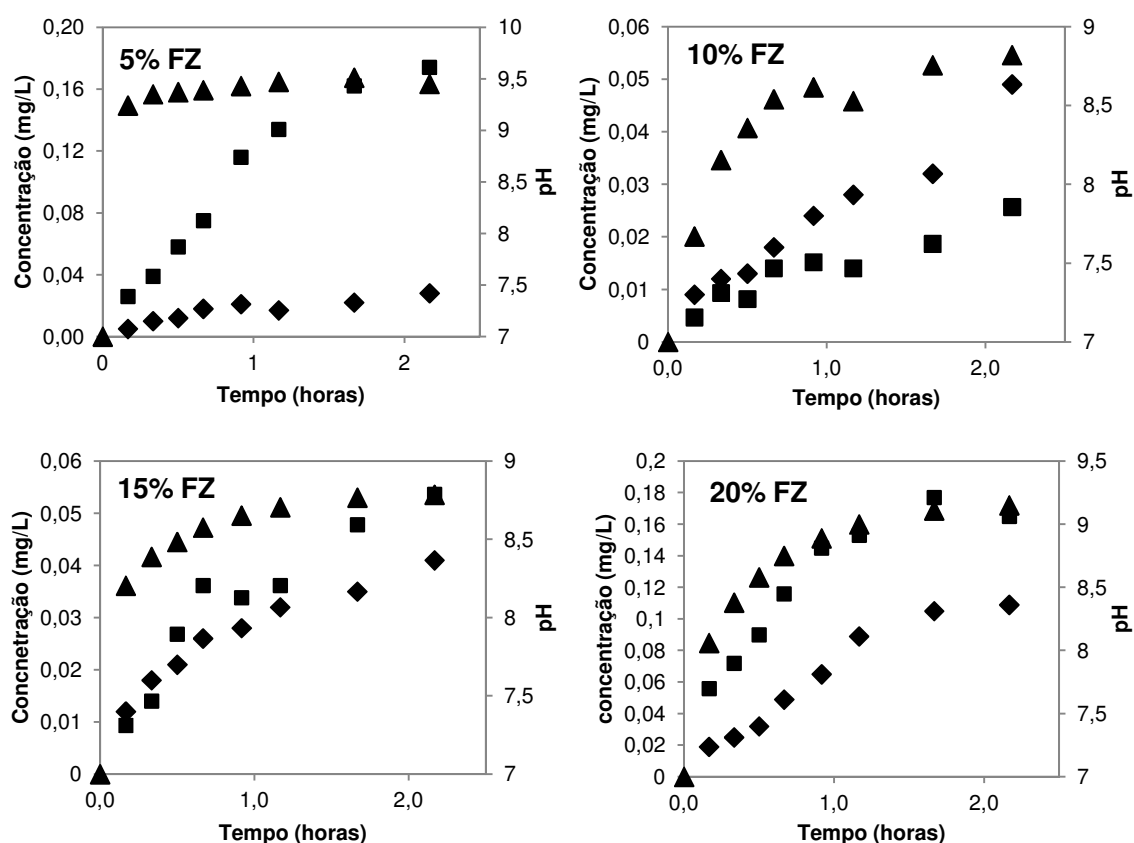


FIGURA 5.24 - CONCENTRAÇÃO DE CLORETO, FERRO DISSOLVIDO E VARIAÇÃO DO pH NA REDUÇÃO DE TCE POR FZ EM LEITO FIXO

Símbolos referem-se a: (♦) cloreto, (■) ferro, (▲) pH

Após observar que a velocidade de percolação foi mais influente na taxa de degradação do que a concentração de nanopartículas de FZ realizou-se um ensaio em que fosse possível manter a taxa de escoamento próxima, porém com proporções de ferro diferentes, tendo por objetivo avaliar a influência da massa de ferro na taxa de degradação. A cinética de degradação do TCE em colunas com 5 e 20% de FZ foi apresentada na FIGURA 5.25.

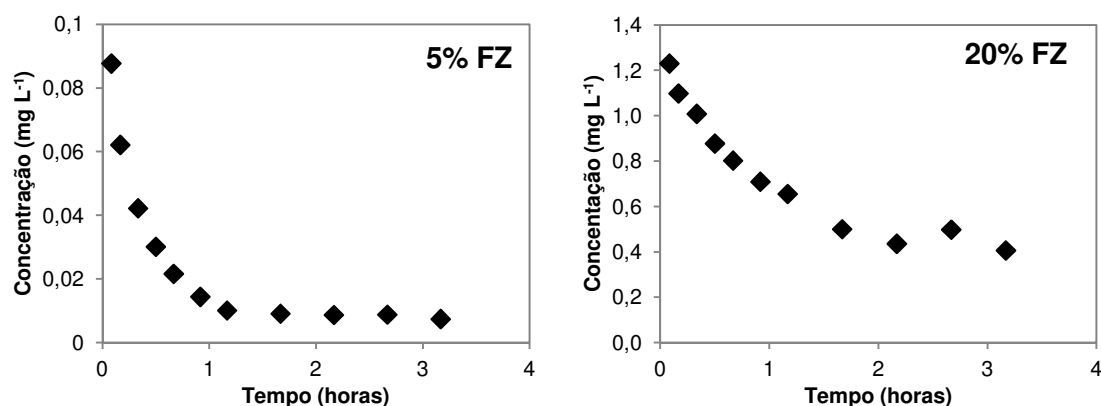


FIGURA 5.25 - CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE TCE EM nanoFZ OBTIDA NOS ENSAIOS EM COLUNA COM TRÊS HORAS DE DURAÇÃO

Como nos ensaios anteriores, o perfil foi de decaimento exponencial. Traçando  $\ln C$  em função do tempo (FIGURA 5.26), observou-se que na coluna que continha 5% de FZ há duas declividades, o que permite estimar duas taxas, sendo uma referente ao processo de sorção e outra ao de degradação. Entretanto para a coluna com 20% FZ esse comportamento não foi observado.

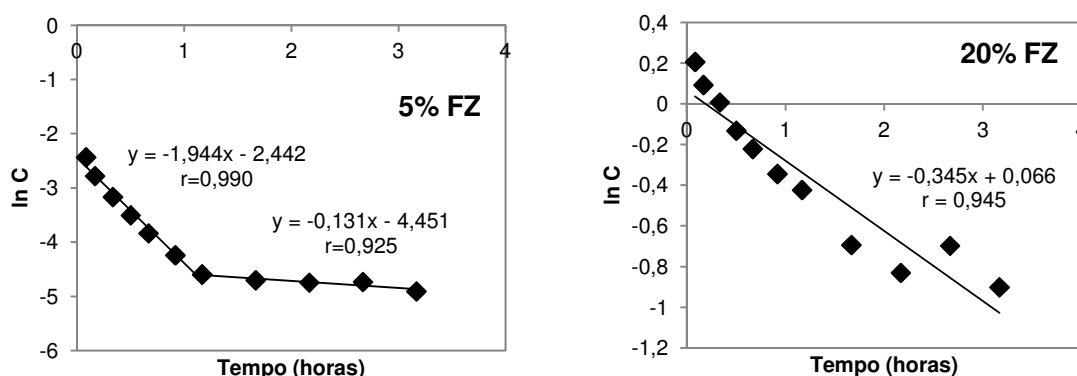


FIGURA 5.26 - AJUSTE DE CURVA AO PERFIL OBTIDO NO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TCE POR FZ EM COLUNA PARA ENSAIO COM TRÊS HORAS DE DURAÇÃO

As constantes obtidas foram apresentadas na TABELA 5.4. Neste caso, em que as velocidades de percolação são próximas, a taxa de degradação passou a ser dependente da massa de FZ presente no sistema, como demonstra as constantes de redução. Essa foi duas vezes maior para o sistema que continha 20% de FZ.

TABELA 5.4 - PARÂMETROS OBTIDOS NOS ENSAIOS EM COLUNA COM FZ (DURAÇÃO 3 HORAS)

Coluna	$k_s (h^{-1})$	$k_r (h^{-1})$	$K_d (L g^{-1})$	Q (mL h <sup>-1</sup> )	VP (mL)	v (cm min <sup>-1</sup> )
5% FZ	1,944(±0,004)	0,131(±0,001)	1,718(±0,010)	98,526	2,5(±1,0)	7,3(±1,2)
20% FZ	-	0,345(±0,001)	0,040(±0,001)	131,368	2,9(±1,3)	8,0(±2,2)

Assim como não ocorreu sorção aparente ao longo do tempo na coluna com 20% de FZ, também não houve significativa partição instantânea ( $K_d=0,040 L g^{-1}$ ). Este comportamento pode ser decorrente da massa de nanopartículas presentes, que neste caso é 4 vezes maior em relação a coluna com 5% de FZ. Por isso, o TCE foi adsorvido rapidamente a superfície das nanopartículas, o que aumentou a eficiência deste sistema em relação ao que continha apenas 5% de FZ.

A cinética de produção de alguns compostos gerados no processo de redução foi mostrada na FIGURA 5.27. Observou-se que, no sistema que continha 5% de FZ, a concentração dos intermediários passou a ser significativa após a primeira hora de percolação, demonstrando que realmente ocorreu sorção nos instantes iniciais. Já para a coluna com 20% de FZ, a redução de TCE iniciou-se em apenas 5 minutos.

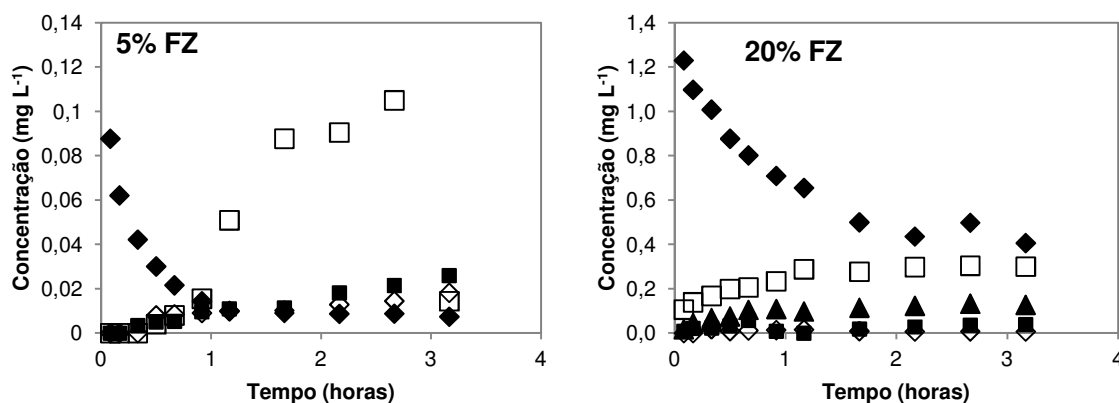


FIGURA 5.27 - COMPOSTOS FORMADOS NO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TCE POR FZ EM ENSAIO COM COLUNA (DURAÇÃO DE TRÊS HORAS)  
Símbolos referem-se a: (♦) TCE, (■) cis-DCE, (□) etileno, (◇) etano, (▲) trans-DCE

Os perfis de pH, cloreto e ferro dissolvido foram mostrados na FIGURA 5.28. Como nos casos anteriores, houve maior produção de ferro em relação ao cloreto. Tal comportamento foi resultante da oxidação do FZ pela água que gera  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  e  $OH^-$ . A produção de hidroxila foi caracterizada pelo aumento do pH nos instantes iniciais do ensaio. No entanto, em meio básico ocorreu a precipitação do íon ferroso

por meio da formação de hidróxido de ferro. Ao longo do tempo, verificou-se, portanto, uma redução do pH.

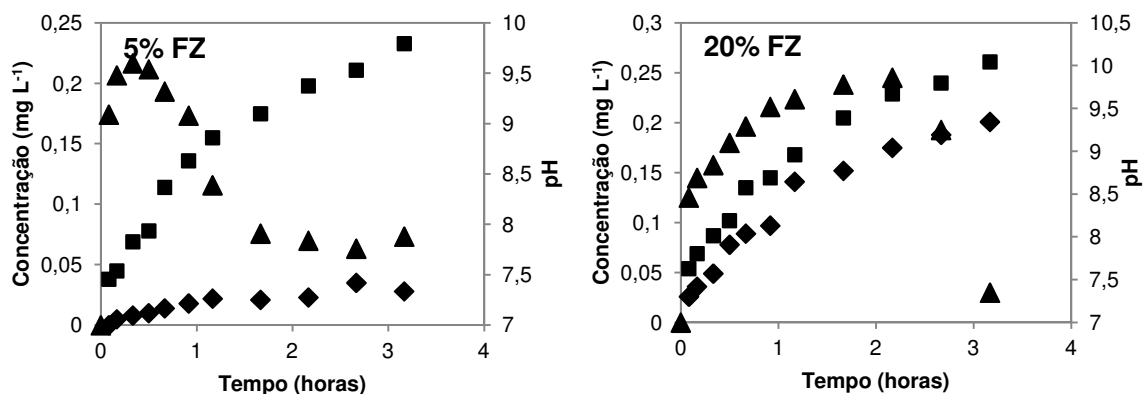


FIGURA 5.28 - CONCENTRAÇÃO DE CLORETO, FERRO DISSOLVIDO E VARIAÇÃO DO pH NA REDUÇÃO DE TCE POR FZ EM LEITO FIXO (DURAÇÃO DE TRÊS HORAS)

Símbolos referem-se a: (◆) cloreto, (■) ferro, (▲) pH

Por fim, comparando-se as taxas de degradação entre os experimentos em coluna e por agitação, observou-se que em todos os casos este parâmetro foi superior para o primeiro tipo de ensaio. Entretanto, comparações entre ambos os sistemas são limitadas pelo fato de que em sistemas por escoamento há a presença de fatores hidrodinâmicos, como a velocidade de percolação, porosidade do sistema, entre outros.

### 5.3.2 Ferro Zero Modificado

Para avaliar a cinética de redução de TCE por Ferro Zero Modificado em leito fixo realizou-se dois ensaios com proporções diferentes de nanopartículas. O perfil foi apresentado na FIGURA 5.29.

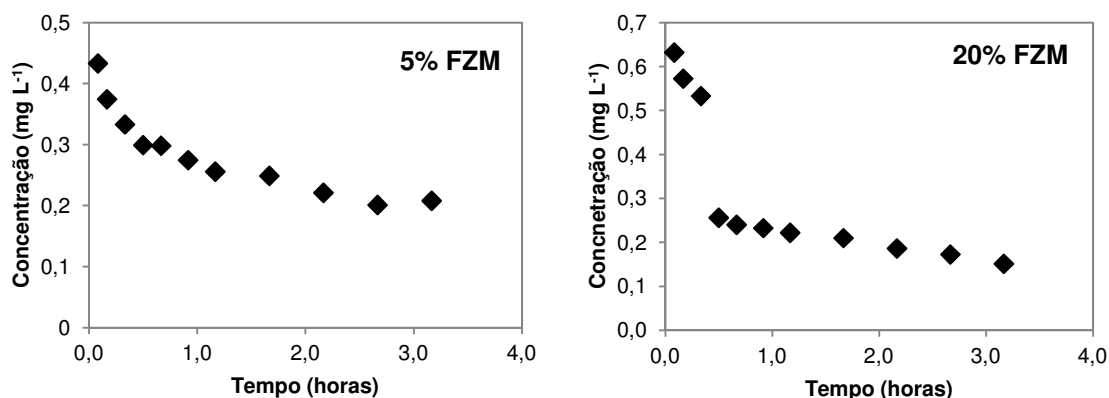


FIGURA 5.29 – CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE TCE POR FZM EM ENSAIO COM COLUNA

Ambos apresentaram decaimento de primeira ordem para a degradação do TCE. O ajuste de reta aos dados obtidos, FIGURA 5.30, forneceu duas declividades, sendo a primeira associada ao processo de sorção e a segunda a degradação. O mesmo comportamento foi observado na redução do organoclorado por Ferro Zero em escoamento dinâmico.

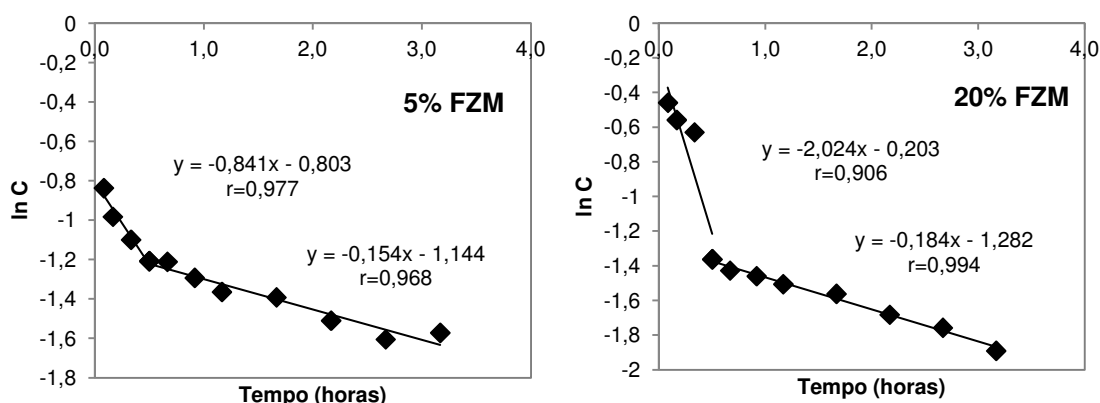


FIGURA 5.30 – AJUSTE DE CURVA AO PERFIL OBTIDO NO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TCE POR FZM EM COLUNA

Os parâmetros são mostrados na TABELA 5.5. Para os ensaios realizados nas condições apresentadas, observou-se que quanto maior a massa de FZM, maior foi a taxa de degradação. No entanto, esse aumento foi pequeno em relação à

diferença na concentração de nanopartículas, que é 4 vezes maior para a coluna com 20% de FZM em relação a que possui 5% de FZM. Sendo a taxa de degradação dependente, também, da velocidade de percolação, os resultados obtidos demonstraram que há a limitação ocasionada pela transferência de massa da solução para as partículas do redutor. Esse comportamento foi esperado, considerando-se que a modificação altera a superfície do FZ, aumentando os poros intra-agregados, e o contaminante tem que migrar da parte externa para a interna da partícula.

TABELA 5.5 - PARÂMETROS OBTIDOS NOS ENSAIOS EM COLUNA COM FZM

Coluna	$k_s (h^{-1})$	$k_r (h^{-1})$	$K_d (L g^{-1})$	Q (mL h <sup>-1</sup> )	VP (mL)	v (cm min <sup>-1</sup> )
5% FZM	0,841(±0,002)	0,154(±0,001)	0,313(±0,001)	140,842	2,4(±1,0)	7,6(±1,9)
20%FZM	2,024(±0,005)	0,184(±0,001)	0,048(±0,001)	297,474	2,7(±1,3)	19,7(±6,1)

Comparando as constantes de degradação dos dois sistemas estudados, observou-se que as taxas dos ensaios em coluna com FZ foram próximas ou superiores as determinadas neste ensaio para ambas as concentrações de nanopartículas (FIGURA 5.31). Este comportamento sugere que, em escoamento dinâmico, a modificação da superfície não aumenta a taxa de degradação. Embora as taxas de sorção para ambos os sistemas sejam próximas, os coeficientes de distribuição demonstram que a interação entre o contaminante e o FZ foi maior do que com o FZM.

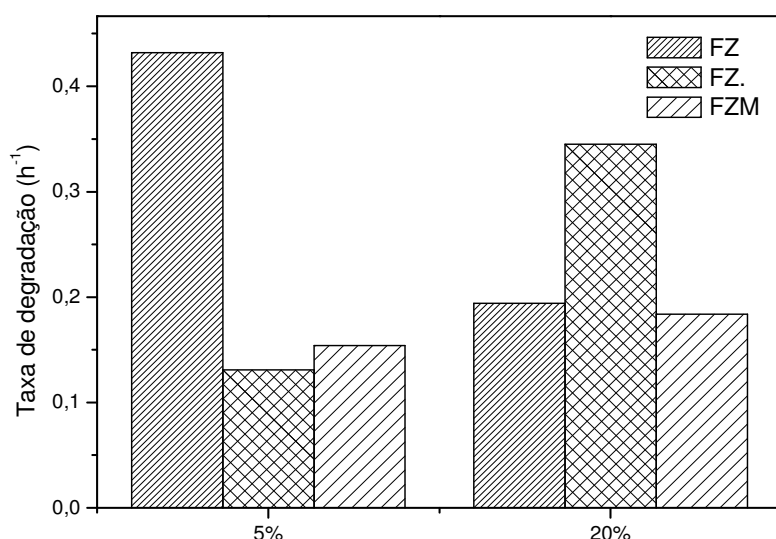


FIGURA 5.31 – COMPARAÇÃO ENTRE AS TAXAS DE DEGRADAÇÃO PARA OS ENSAIOS EM COLUNA COM FZ E FZM

Li *et al.* (2006) observou uma redução por um fator de 2-3 na taxa de degradação de TCE por FZ após a modificação com HDTMA em ensaio por coluna. Os autores justificaram este resultado por meio de um estudo realizado por Farrell e Wang (2003). Esse estudo demonstrou que a taxa de degradação de TCE é controlada pela presença de  $H_2$ , que funcionaria como catalisador da reação. A presença do surfactante bloquearia, portanto, áreas de perda de hidrogênio. No entanto, Wang e Farrel (2003) observaram que este comportamento ocorre em condições ácidas, sendo que em pH neutro ou básico, a taxa passa a ser dependente tanto da transferência direta de elétrons como da presença de  $H_2$ .

Song e Carraway (2008) também avaliaram a influência do hidrogênio na taxa de degradação do TCE em ensaio por agitação. Neste experimento, a solução aquosa foi mantida em contato com o FZ por um período de tempo, de modo a produzir  $H_2$  por meio da redução de água pelo FZ. Após este período, o TCE era injetado. Observou-se um aumento na taxa com o aumento da concentração de hidrogênio. No entanto, os autores sugeriram que este comportamento pode ter sido ocasionado pela formação de centros reativos na própria superfície do FZ, tal como adsorção de  $Fe^{2+}$ , que não bloqueia a transferência de elétrons do redutor para o organoclorado.

Para os ensaios realizados nesta pesquisa, sugeriu-se que a redução na taxa de degradação das colunas que continham FZM em relação às com FZ foi decorrente da limitação da transferência de massa da solução para o FZ quando este se encontra em meio hidrofóbico. O TCE possui solubilidade relativamente alta se comparado a outros organoclorados como o PCE, o que reduz a sua interação com o meio orgânico gerado pela adsorção do surfactante a superfície do FZ em processo de escoamento dinâmico.

Comparando a taxa obtida neste ensaio com a determinada no experimento em batelada, observou-se que, para ambas as proporções de FZM, a primeira foi duas vezes menor. Nos ensaios por agitação, o HDTMA atua como protetor da superfície, diminuindo a deposição de hidróxidos de ferro e a oxidação por moléculas de água. No entanto, em escoamento por coluna, o CTAB acaba agindo como barreira entre o TCE e o FZ, reduzindo a taxa de degradação.

Assim como no experimento por agitação, o monitoramento dos compostos gerados no processo de redução do TCE por FZM, FIGURA 5.32, indicou que houve predominância de hidrogenólise sobre a  $\beta$ -eliminação, com formação de cis-DCE.

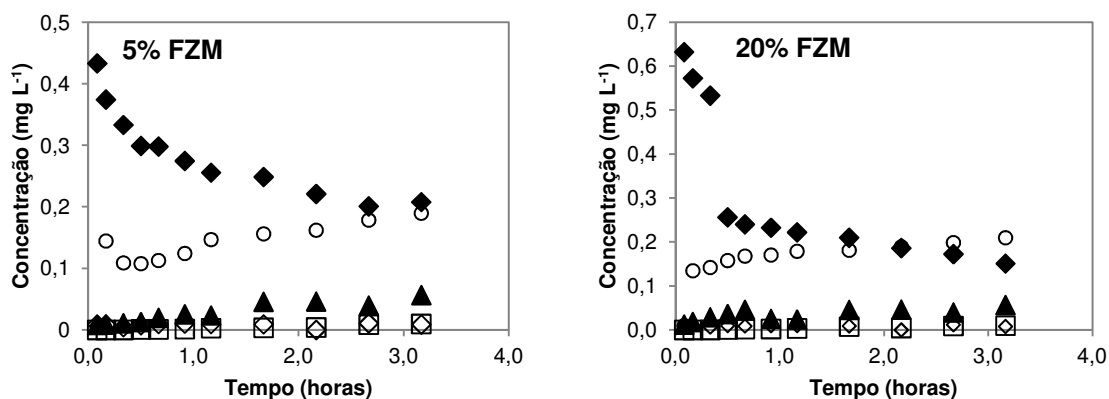


FIGURA 5.32 – COMPOSTOS FORMADOS NO PROCESSO DE REDUÇÃO DE TCE POR FZM EM ENSAIO COM COLUMNA  
Símbolos referem-se a: (♦) TCE, (○) cis-DCE, (▲) trans-DCE, (◇) etileno e (□) etano

Observou-se, também, uma variação menos acentuada no pH, como mostra a FIGURA 5.33. Este aumentou gradativamente, o que sugeriu uma menor interação com a solução. O mesmo comportamento foi observado para a concentração de ferro dissolvido, que permaneceu inferior a de cloreto para todo o período de ensaio.

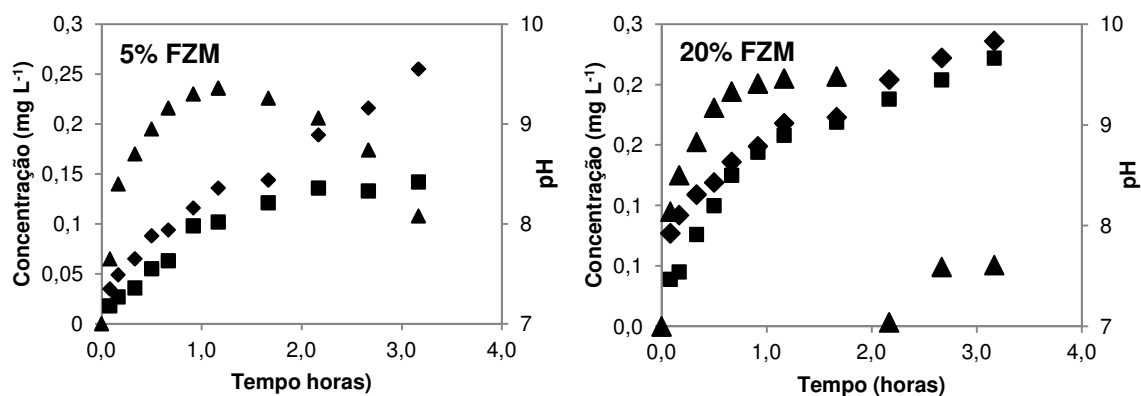


FIGURA 5.33 – CONCENTRAÇÃO DE CLORETO, FERRO DISSOLVIDO E VARIAÇÃO DO pH NA REDUÇÃO DE TCE POR FZM EM LEITO FIXO  
Símbolos referem-se a: (♦) cloreto, (■) ferro, (▲) pH

Conclui-se, portanto, que a sorção de surfactante a nanopartículas de FZ foi uma técnica viável somente para tecnologias de remediação de TCE que utilizem sistema por agitação. Em escoamento dinâmico, o menor tempo de contato do



contaminante com o meio reacional diminui a eficiência dessa técnica em relação à utilização da mesma sem alteração da superfície do FZ.

## 6. CONCLUSÃO

A partir da análise dos resultados obtidos nesse trabalho, foi possível concluir que a utilização de FZ para a degradação de compostos recalcitrantes aos processos de tratamento convencionais mostrou-se como uma alternativa eficiente de tratamento.

Os ensaios em batelada com FZ e FZM demonstraram que a modificação da superfície, por meio da adsorção de CTAB, um surfactante catiônico, aumentou a taxa de degradação provavelmente por promover a proteção da superfície e evitar a deposição de hidróxidos de ferro. No entanto, o mesmo comportamento não foi observado nos ensaios em coluna. Neste sistema, verificou-se uma redução na constante de degradação para o FZM em relação ao FZ natural, provavelmente ocasionada pela diminuição da sorção de TCE ao FZ quando este se encontra modificado.

Verificou-se, também, que houve predominância de hidrogenólise em relação a  $\beta$ -eliminação quando havia a presença do CTAB para ambos os sistemas de tratamento. Essa característica foi decorrente da inibição de transferência direta de elétrons para o composto, o que gera um acúmulo de intermediários clorados na solução.

Os experimentos em coluna realizados neste trabalho não forneceram informações conclusivas quanto à influência da concentração de nanopartículas de FZ e FZM na taxa de degradação de TCE. No entanto, observou-se que tal parâmetro é dependente da velocidade de escoamento da solução e do volume de vazios da coluna.

Quanto à adsorção de TCE em bentonita organofílica, observou-se que esta foi regida pelo mecanismo de adsorção em multicamada, sendo a interação descrita pela isoterma de Freundlich. A cinética ajustou-se de forma adequada ao perfil de pseudo segunda ordem.

A utilização do sistema integrado FZM/BM mostrou-se inadequado justamente por reduzir o contato entre o contaminante e o meio reativo quando este se encontra adsorvido à argila.

Observou-se, portanto, que ambas as tecnologias são eficientes para a remoção de TCE de efluentes e água contaminada. No entanto, a utilização de

nanopartículas de FZ mostrou-se mais interessante por não haver a necessidade de um tratamento secundário ou deposição em local adequado, como ocorreu com a argila organofílica após esta ser inutilizada, o que reduz custos no processo de remediação.

Embora haja diversos estudos publicados na literatura sobre a utilização de nanopartículas, muitos aspectos físicos e químicos ainda são desconhecidos, principalmente no que concerne a alterações da superfície e sua influência na taxa de degradação e nos produtos gerados. Além disso, é necessário conhecer também as interações entre o FZ e outros elementos que possam ser encontrados em água, de modo a estimar as alterações na taxa de degradação.

## 7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para maior elucidação do processo de degradação por FZ e adsorção por BM recomenda-se para os próximos estudos:

- Avaliar a influência da concentração de nanopartículas de FZ na taxa de degradação de TCE em ensaios por agitação;
- Avaliar a influência da concentração de BM na taxa de sorção em ensaios por agitação;
- Avaliar a influência da concentração inicial do contaminante no processo de degradação e adsorção;
- Nos ensaios por escoamento em leito fixo, realizar experimentos que permitam estudar de forma adequada a influência dos parâmetros hidrodinâmicos na degradação e adsorção;

## REFERÊNCIAS

- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington, DC' American Public Health Association; 1998.
- AGRAWAL, A., TRATNYEK, P. G. **Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal**. *Environmental Science Technology*, vol 30, pg 153-160, 1996.
- ALESSI, D.S, LI, Z. **Synergistic Effect of Cationic Surfactants on Perchloroethylene Degradation by Zero-Valent Iron**. *Environmental Science Technology*, vol.35, pg. 3713-3717, 2001.
- ALEXANDRE, M., DUBOIS, PHILIPPE, D. **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials**. *Materials Science and Engineering*, vol 28, pg 1-63, 2000.
- ARAÚJO, E. M., BARBOSA, R., MELO, T. J. A., OLIVEIRA, A. D. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional**. *Cerâmica*, vol 52, pg 264-268, 2006.
- ARNOLD, W. A., ROBERTS, A. L. **Pathways and kinetics of Chlorinated Ethylene and Chlorinated Acetylene Reaction with Fe(0) Particles**. *Environmental Science & Technology*, vol 34, num 9, 2000.
- ARRUDA, T. L. **Uso de Processos Oxidativos Avançados e Ferro Elementar na Remediação de Água Subterrânea contendo Compostos Organoclorados**. *Dissertação de Mestrado*. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, 2005.
- ARRUDA, T. L., JARDIM, W. F. **Tratamento de água subterrânea contaminada com compostos organoclorados usando ferro elementar e o reagente de Fenton**. *Química Nova*, Vol. 30, No. 7, pg. 1628-1632, 2007.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Public Health Service. **Toxicological Profile for 1,1,2-Trichloroethane**. *U.S. Department of Health and Human Services*, 1989.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Public Health Service. **Toxicological Profile for 1,1-Dichloroethene**. *U.S. Department of Health and Human Services*, 1994.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Public Health Service. **Toxicological Profile for Tetrachloroethylene**. *U.S. Department of Health and Human Services*, 1997a.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Public Health Service. **Toxicological Profile for Trichloroethylene**. *U.S. Department of Health and Human Services*, 1997b.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Public Health Service. **Toxicological Profile for DDT, DDE and DDD**. *U.S. Department of Health and Human Services*, 2002.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Public Health Service. **Toxicological Profile for Atrazine**. U.S. Department of Health and Human Services, 2003.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Public Health Service. **Toxicological Profile for 1,1,1-Trichloroethane**. U.S. Department of Health and Human Services, 2006.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Public Health Service. **Toxicological Profile for 1,1,2,2-Tetrachloroethane**. U.S. Department of Health and Human Services, 2008.

BAE, K, HOGGAN, J. L., KIBBEY, T. C. G. **Non-steady state partitioning of dry cleaning surfactants between tetrachloroethylene (PCE) and water in porous media**. *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 93, pg.149–160, 2007.

BAIRD, C. **Química Ambiental, Capítulo 6, pg 319-332**. Bookman, 2ª Edição, Porto Alegre, 2002.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E.M.; OLIVEIRA, A.D.; MELO, T.J.A. **Morfologia de Nanocompósitos de Polietileno e Poliamida-6 Contendo Argila Nacional**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol 16, num 3, pg 246-251, 2006.

BARTELT-HUNT, S. L., BURNS, S. E., SMITH, J. A. **Nonionic organic solute sorption onto two organobentonites as a function of organic-carbon content**. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol 266, pg 251–258, 2003.

BARNES, R. J., RIBE, O., GARDNER, M. N., SCOTT, T. B., JACKMAN, S. A., THOMPSON, I. P. **Optimization of nano-scale nickel/iron particles for the reduction of high concentration chlorinated aliphatic hydrocarbon solutions**. *Chemosphere*, vol 79, pg 448–454, 2010.

BAGGIO, A. **Proposta para remoção de fenóis e aplicação de análises quimiométricas no estudo de subproduto líquido de indústria petroquímica**. *Pós Graduação em Química*, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, 2007.

BOYD, R. N., MORRISON, R. T. **Química Orgânica**. 14ª Edição, 2005.

BURT, T. A., LI, Z., BOWMAN, R.S. **Evaluation of Granular Surfactant-Modified/Zeolite Zero Valent Iron Pellets as a reactive material for Perchloroethylene Reduction**. *Journal of Environmental Engineering*, 2005.

CABRAL, S. B., RODRIGUES, S. C. G., PEREIRA, K. R. O., VALENZUELA-DÍAZ, F. R., RODRIGUES, M. G. F. **Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo**. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol.4.3, pg 21-28, 2009.

CETESB. **Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**, 2005.

Disponível em: [http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela\\_valores\\_2005.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf)

Acessado em: 27/05/2010

CETESB. **Cadastro de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo, 2009**

Disponível em: [http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas\\_contaminadas/texto\\_areas\\_cont\\_nov\\_09\\_.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/texto_areas_cont_nov_09_.pdf)

Acessado em: 31/05/2010

CHANG, J. H., CHENG, S. F. **The remediation performance of a specific electrokinetics integrated with zero-valent metals for perchloroethylene contaminated soils.** *Journal of Hazardous Materials B*, vol 131, pg 153–162, 2006.

CHEN, J. L., AL-ABED, S. L., RYAN, J. A., LI, Z. **Effects of pH on dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron.** *Journal of Hazardous Materials B*, vol 83, pg 243–254, 2001.

CHENG, S. F., WU, S. C. **The enhancement methods for the degradation of TCE by zero-valent metals.** *Chemosphere*, vol 41, pg 1263-1270, 2000.

CHERRY, J. A., FREEZE, R. A. **Groundwater, Chapter 8**, pg 337. Prentice-Hall, 1979.

CHO, H. H., LEE, T., HWANG, S. J., PARK, J. W. **Iron and organo-bentonite for the reduction and sorption of trichloroethylene.** *Chemosphere*, vol 58, pg 103-108, 2005.

CHO, H. H., PARK, J. W. **Sorption and reduction of tetrachloroethylene with zero valent iron and amphiphilic molecules.** *Chemosphere*, vol 64, pg 1047–1052, 2006.

CHOE, S., LEE, S. H., CHANG, Y-Y., HWANG, K-Y, KHIM, J. **Rapid reductive destruction of hazardous organic compounds by nanoscale Fe<sup>0</sup>.** *Chemosphere*, vol 42, pg 367-372, 2001.

COELHO, A. C. V., SANTOS, P. S., SANTOS, H. S. **Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades.** *Química Nova*, vol 30, No 1, pg 146-152, 2007.

CUBAS, A. L. V. **Eliminação de Organoclorados por Plasma Térmico de Corrente Contínua.** Tese. Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

DNPM. **Bentonita, 2003**

Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento>>

Acessado em: 14/02/2010

DNPM. **Bentonita, 2008**

Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento>>

Acessado em: 14/02/2010

EPA. **National Primary Drinking Water Regulations.**

Disponível em: <http://www.epa.gov/safewater/consumer/pdf/mcl.pdf>

Acessado em: 27/05/2010.

EPA. **IRIS Toxicological Review of Trichloroethylene (External Review Draft), 2010.**

Disponível em: [http://cfpub.epa.gov/ncea/iris\\_drafts/recordisplay.cfm?deid=215006](http://cfpub.epa.gov/ncea/iris_drafts/recordisplay.cfm?deid=215006)

Acessado em: 28/05/2010

FALONE, S. Z., VIEIRA, E. M. **Adsorção/Dessorção do Explosivo Tetril em Turfa.** *Química Nova*, vol. 27, num. 6, pg 849-854, 2004.

FARRELL, J., KASON, M., MELITAS, N., LI, T. **Investigation of the long-term performance of zero-valent iron for reductive dechlorination of Trichloroethylene.** *Environmental Science Technology*, vol.34, pg 514-521, 2000.

FARRELL, J., WANG, J., **Investigating the Role of Atomic Hydrogen on Chloroethene Reactions with Iron Using Tafel Analysis and Electrochemical Impedance Spectroscopy.** *Environmental Science & Technology*, vol.37, pg. 3891-3896, 2003.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas.** Editora LTC, 4ª Edição, 2009.

FREIRE, R. S., PEREIRA, W. S. **Ferro Zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes.** *Química Nova*, vol. 28, No. 1, pg. 130-136, 2005.

FREIRE, R. S., PELEGRINE, R., KUBOTA, L. T., DURÁN, N. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas.** *Química Nova*, vol 23, pg 504-511, 1999.

FROEHNER, S., GENG, Y., ROMSTED, L. S., ZANETTE, D., MAGID, L., CUCCOVIA, I. M., CHAIMOVICH, H. **Origin of the Sphere-to-Rod Transition in Cationic Micelles with Aromatic Counterions: Specific Ion Hydration in the Interfacial Region Matters.** *Langmuir*, vol 21, pg 562-568, 2005.

GRANT, G. P., KUEPER, B. H. **The influence of high initial concentration aqueous-phase TCE on the performance of iron wall systems.** *Journal of Contaminant Hydrology*, vol 74, pg 299– 312, 2004.

GILES, C. H., MACEWAN, T. H., NAKHWA, S. N., SMITH, D. **Studies in adsorption. Part XI. A system of classifications of solution adsorption isotherms, and its uses in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids.** *Journal Chemistry Society*, vol 3, num 4, pg. 3973-93, 1960.

HERENDRA, S., VIPULANANDAM, C. **Degradation of high concentrations of PCE solubilized in SDS and biosurfactant with Fe/Ni bi-metallic particles.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 322, pg. 6-13, 2008.

HIGARASHI, M. M., KUNZ, A., MATTEI, R. M. **Aplicação de adsorção para remover amônia de efluentes suínicos pré-tratados.** *Química Nova*, vol 31, num 5, pg 1156-1160, 2008.

IARC. **Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–100.**

Disponível em: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>

Acessado em: 27/05/2010

IARC. **Dry Cleaning.** Disponível em: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol63/mono63-5.pdf>.  
Acessado em: 24/10/2009.



JANDA, V., VASEK, P., BIZOVA, J., BELOHLAV, Z. **Kinetic models for volatile chlorinated hydrocarbons removal by zero-valent iron.** *Chemosphere*, vol 54, pg 917–925, 2004.

KAO, C. M., CHEN, Y. L., CHEN, S. C., YEH, T. Y., WU, W. S. **Enhanced PCE dechlorination by biobarrier systems under different redox conditions.** *Water Research*, vol. 37, pg. 4885-4894, 2003.

LEEBARON, P. C., WANG, Z., PINNAVAIA, T. J. **Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview.** *Applied Clay Science*, vol 15, pg 11–29, 1999.

LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**, 5ª edição, São Paulo, SP: Edgard Blücher Ltda, p. 381, 1999.

LEE, J. J., CHOI, J., PARK, J. W. **Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite.** *Chemosphere*, vol 49, pg 1309-1315, 2002.

LEE, J. Y., LEE, H. K. **Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites.** *Materials Chemistry and Physics*, vol 85, pg 410-415, 2004.

LEE, S. Y., KIM, S. J. **Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites.** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol 211, pg 19-26, 2002.

LEITE, I.F., RAPOSO, C.M.O., CANEDO, E.L., SILVA, S.M.L., **Efeitos de Diferentes Argilas Organofílicas nas Propriedades de Compósitos PET/Bentonita** *Revista Matéria*, vol 11, n 3, pp 260 – 266, 2006.

LEÓN, A. B. T. **Modificação Estrutural de Bentonitas Nacionais: Caracterização e Estudos de Adsorção.** *Teses*, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.

LIAO, C. J., CHUNG, T. L., CHEN, W.L, KUO, S.L. **Treatment of pentachlorophenol-contaminated soil using nano-scale zero-valent iron with hydrogen peroxide.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemica*, vol. 265, pg. 189–194, 2007.

LI, Z., JONES, H. K., BOWMAN, R.S, HELFERICH, R. **Enhanced Reduction of Chromate and PCE by Pelletized Surfactant-Modified Zeolite/Zerovalent Iron.** *Environmental Science Technology*, vol 33, pg 4326-4330, 1999.

LI, F., VIPULANANDAN, C., MOHANTY, K.K. **Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene.** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol 223, pg 103-112, 2003.

LI, X., ZHANG, W. **Iron Nanoparticles: the Core-Shell Structure and Unique Properties for Ni(II) Sequestration.** *Langmuir*, vol 22, pg 4638-4642, 2006.

LI, Z., WILLMS, C., ALLEY, J., ZHANG, P., BOWMAN, R. S. **A shift in pathway of iron-mediated perchloroethylene reduction in the presence of sorbed surfactant - A column study.** *Water Research*, vol 40, pg 3811, 2006.

LIANG, L., KORTE, N., GOODLAXSON, J.D., CLAUSEN, J., FERNANDO, Q., MUFTIKIAN, R. **Byproduct Formation During the Reduction of TCE by Zero-Valence Iron and Palladized Iron.** *Winter, GWMR*, pg 122-127, 1997.

LIEN, H. L., ZHANG, W-X. **Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes.** *Physicochemical and Engineering Aspects*, vol 191, pg 97-105, 2001.

LIMOUSIN, G., GAUDET, J. P., CHARLET, L., SZENKNECT, S., BARTHES, V., KRIMISSA, M. **Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement.** *Applied Geochemistry*, vol 22, pg 249-275, 2007.

LIN, C. J., LO, S. L. **Effects of iron surface pretreatment on sorption and reduction kinetics of trichloroethylene in a closed batch system.** *Water Research*, vol 39, pg 1037-1046, 2005.

LIN, Y-H, TSENG, H-H., WEY, M-Y, LIN, M-D. **Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media.** *Science of the Total Environment*, 2010, doi:10.1016/j.scitotenv.2010.01.039.

LIU, Y., MAJETICH, S. A, TILTON, R. D., SHOLL, D. S., LOWRY, G. V. **TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties.** *Environmental Science Technology*, vol. 39, pg. 1338-1345, 2005.

LIU, C.C., TSENG, D-H, WANG, C-Y. **Effects of ferrous ions on the reductive dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron.** *Journal of Hazardous Materials B*, vol 136, pg 706-713, 2006.

LORAIN, G. A. **Effects of alcohols, anionic and nonionic surfactants on the reduction of PCE e TCE by zero-valent iron.** *Water Research*, vol. 35, No.6, pp. 1453-1460, 2001.

MANTHIRAM, A., ZHANG, L. **Chains composed of nanosize metal particles and identifying the factors driving their formation.** *Applied Physical Letter*, vol 70, pg 2469-2471, 1997.

MARONA, H. R. N., SALGADO, P. E. T. **Informações Gerais e Ecotoxicológicas de Solventes Clorados.** *Série Cadernos de Referência Ambiental*, vol 15. Salvador, 2004.

MATOS, E. S. **Sintetização, Caracterização do ferro metálico nanoparticulado na redução de compostos organoclorados na recuperação ambiental.** *Dissertação de Mestrado*. Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, INPE, 2010.

MATHESON, L. J., TRATNYEK, P. G. **Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal.** *Environmental Science Technology*, vol. 28, pg. 2045-2053, 1994.

MILFONT, M. L., ANTONINO, A. C. D., MARTINS, J. M. F., NETTO, A. M., GOUVEIA, E. R., FREIRE, M. B. G. S. **Sorção do Paclobutrazol em dois solos cultivados com manga irrigada.** *Revista Brasileira de Ciências Agrárias*, vol 2, num 4, pg 285-291, 2007.

MU, Y., YU, H. Q., ZHENG, J. C., ZHANG, S. J., SHENG, G. P. **Reductive degradation of nitrobenzene in aqueous solution by zero-valent iron.** *Chemosphere*, vol. 54, pg.789–794, 2004.

MELGAR, L. Z. **Estudo das interações entre os fungicidas e as partículas de argila em suspensão aquosa. Adsorção, Fotofísica e fotoquímica.** *Tese*, Instituto de Química de São Carlos, USP, 2009.

MENEZES, R.R, JÚNIOR, M. M. A., SANTANA, L. N. L., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C. **Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba.** *Cerâmica*, vol 54, pg 152-159, 2008.

MORAIS, W. A. **Estudo de sorção de um corante aniônico modelo em partículas de quitosana reticulada.** *Dissertação*, Pós-Graduação em Química, UFRN, 2007.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria nº518.** Diário Oficial da União, pg 266, 2004

MINISTÉRIO DO TRABALHO. **NR 15 – Atividades e operações insalubres (1978).**  
Disponível em: [http://www.mtb.gov.br/legislacao/normas\\_regulamentadoras/nr\\_15.pdf](http://www.mtb.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_15.pdf)  
Acessado em: 23/10/2009.

OLIVEIRA, L. A. G. **Determinação de Resíduos de Agrotóxicos Organoclorados em Laranja por Dispersão de Matriz em Fase Sólida (MSPD).** *Dissertação de Mestrado*. Programa de Mestrado em Ecologia e Produção Sustentável da Universidade Católica de Goiás, 2006.

OLIVEIRA, M. F. S. **Avaliação dos Inibidores no controle de inchamento dos argilominerais utilizando difração de Raios X.** *Dissertação*, Pós-Graduação em Engenharia, UFRJ, 2008.

ORTH, W. S., GILLHAM, R. W. **Dechlorination of Trichloroethene in Aqueous Solution Using Fe<sup>0</sup>.** *Environmental Science & Technology*, vol 30, pg 66-71, 1996.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. **Organoclays: Properties, preparation and applications.** *Applied Clay Science*, vol 42, pg 8–24, 2008.

PEREIRA, K. R. O. **Estudo em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas.** *Tese*, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.

PHENRAT, T., SALEH, N., SIRK, K., TILTON, R. D., LOWRY, G. D. **Aggregation and Sedimentation of Aqueous Nanoscale Zerovalent Iron Dispersions.** *Environmental Science & Technology*, vol 41, pg 284-290, 2007.

RAY, S. S., OKAMOTO, M. **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing.** *Progress in Polymer Science*, vol 28, pg 1539–1641, 2003.

ROBERTS, A. L., TOTTEN, L. A., ARNOLD, W. A., BURRIS, D. R., TIMOTHY, J. C. **Reductive Elimination of Chlorinated Ethylenes by Zero-Valent Metals.** *Environmental Science & Technology*, vol 30, no 8, 1996.

RODRIGUES, A. W. B. **Organofilização de argilas bentoníticas e aplicação no desenvolvimento de nanocompósitos com matriz de prolipropileno.** *Tese*, Engenharia de Processos, UFCG, 2009.

ROMSTED, L. S., YAO, J. **Arenediazonium Salts: New Probes of the Compositions of Association Colloids. 7. Average Hydration Numbers and  $\text{Cl}^-$  Concentrations in the Surfactant Film of Nonionic  $\text{C}_{12}\text{E}_5$ /Octane/Water Macroemulsions: Temperature and NaCl Concentration Effects.** *Langmuir*, vol 16, pg 8771-8779, 2000.

RUIZ, N., SEAL, S., REINHART, D. **Surface chemical reactivity in selected zero-valent iron samples used in groundwater remediation.** *Journal of Hazardous Materials B*, vol 80, pg 107-117, 2000.

SCHÄFER, D., KÖBER, R., DAHMKE, A. **Competing TCE and cis-DCE degradation kinetics by zero-valent iron—experimental results and numerical simulation.** *Journal of Contaminant Hydrology*, vol 65, pg 183- 202, 2003.

SCHIRMER, W. N. **Tratamento de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) em Refinarias de Petróleo – Principais Tecnologias.** *VI Semana de Estudos da Engenharia Ambiental*, UNICENTRO, 2008.

SILVA, A. A. **Estudo de argilas Organofílicas destinadas a separação óleo/água.** *Dissertação*, Pós-Graduação em Engenharia Química, UFCG, 2005.

SILVA, M. R. C. **Utilização de metodologia eletroanalítica para estudos de adsorção de pesticidas triazínicos em amostras de sedimento do rio Mogi-Guaçu, SP.** *Tese*, Instituto de Química de São Carlos, USP, 2006.

SILVA, A. R. V., FERREIRA, H. C. **Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais.** *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol 3.2, pg 26-35, 2008.

SLATER, G. F., LOLLAR, B. S., KING, R. A, O'HANNESIN, S. **Isotopic fractionation during reductive dechlorination of trichloroethene by zero-valent iron: influence of surface treatment.** *Chemosphere*, vol 49, pg 587-596, 2002.

SHIN, M. C., CHOI, H. D., KIM, D. H., BAEK, K. **Effect of surfactant on reductive dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron.** *Desalination*, vol. 223, pg. 299-307, 2008.

SMITH, J. A., JAFFÉ, P. R., CHIOU, C. T. **Effect of Ten Quaternary Ammonium Cations on Tetrachloromethane Sorption to Clay from Water.** *Environmental Science & Technology*, vol 24, pg 1167, 1990.

SOEIRA, L. S. **Estudo da degradação de p-nitrofenol por ferro de valência zero: Avaliação de processos redutivos e oxidativos.** *Dissertação*, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2007.

SOUZA, M. G. O. **Utilização de nanopartículas de ferro na remediação de águas subterrâneas contaminadas por compostos orgânicos**. Dissertação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2007.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, vol 2, Ed. Edgard Blucher Ltda., S. Paulo, SP 590 pg, 1992.

SONG, H., CARRAWAY, E.R. **Catalytic hydrodechlorination of chlorinated ethenes by nanoscale zero-valent iron**. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol 78, pg 53-60, 2008.

SU, C., PULS, R. W. **Kinetics of Trichloroethene Reduction by Zerovalent Iron and Tin: Pretreatment Effect, Apparent Activation Energy, and Intermediate Products**. *Environmental Science & Technology*, vol 33, pg 163-168, 1999.

SUN, Y. P., LI, X., CAO, J., ZHANG, W. X., WANG, H.P. **Characterization of zero-valent iron nanoparticles**. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 120, pg. 47-56, 2006.

SUN, Y. P., LI, X. Q., ZHANG, W. X., WANG, H. P. **A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, vol. 308, pg. 60-66, 2007.

VANCE, G. F., ZHAO, H. **Sorption of Trichloroethylene by organoclays in the presence of humic substances**. *Water Research*, vol 32, num 12, pg 3710-3716, 1998.

VIANNA, M. M. G. R., FRANCO, J. H. R, PINTO, C. A., DÍAZ, F. R. V., BUCHLER, P. M. **Sorption of oil pollution by organoclays and a coal/mineral complex**. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol 21, No.02, pg 239-245, 2004.

VIOTTI, G. C. A. **Desenvolvimento e caracterização de argilas organofílicas para uso em alimentação animal como adsorvente inativador de micotoxinas: Aflatoxina B<sub>1</sub> Fumonisima B<sub>1</sub>**. Tese, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, 2006.

VOSSEN, C. A. **Nanocompósitos de ABS/PA e argilas Organofílicas**. Dissertação, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

ZHANG, W-X. **Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview**. *Journal of Nanoparticle Research*, vol 5, pg 323–332, 2003.

ZHANG, P., TAO, X., LI, Z., BOWMAN, R.S. **Enhanced Perchloroethylene Reduction in Column Systems Using Surfactant-Modified Zeolite/Zero-Valent Iron Pellets**. *Environmental Science Technology*, vol 36, pg 3597-3603, 2002.

ZHANG, W-X., WANG, C-B. **Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs**. *Environmental Science Technology*, vol 31, pg 2154-2156, 1997.

WHO. **Guidelines for Drinking-water Quality**. 3ª Edição, Vol 1, Geneva, 2008.

WIBULSWAS, R. **Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite.** *Separation and Purification Technology*, vol 39, pg 3–12, 2004.